# JOURNAL

FÜR

## PRAKTISCHE

# CHEMIE

## NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
H. MEERWEIN, P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

BAND 146

MIT 16 FIGUREN IM TEXT

1 9 3 6

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Wiederabdruck der im „Journal für praktische Chemie“ veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet. Aufsätze, die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“ bestimmt sind, sind zu senden an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18 B

---

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

# Inhalt zu Band 146

(Neue Folge)

## Heft 1—4

(12. August 1936)

Seite

Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen.

M. Busch und Wilh. Weber: Über Kohlenstoffverkettungen bei der katalytischen Hydrierung von Alkylhalogeniden 1

Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Heidelberg.

E. Müller und A. Freytag: Über die Einwirkung von Diazoessigester auf Thiophenole . . . . . 56

Mitteilung aus dem Institut für techn. Chemie der Kaiserl. Japanischen Universität Kyoto.

Karl Lauer und Ryohei Oda: Konstitution und Reaktionsfähigkeit. XVIII. Mitteilung: Über den Zustand der einzelnen Stellungen im Molekül des Nitrobenzols 61

Mitteilungen aus dem Biochem. Institut d. Universität Cambridge, England.

E. Friedmann: Zur Kenntnis der Dihydroresorcine. I. Verseifung der Dihydroresorcincarbonsäureester . 65

E. Friedmann: Zur Kenntnis der Dihydroresorcine. II. Autooxydation von Dihydroresorcinderivaten. Mit 2 Figuren . . . . . 71

E. Friedmann: Zur Kenntnis der Dihydroresorcine. III. Kondensation von Anisalaceton und $\alpha$-Methyl-$\alpha'$-anisalaceton mit Äthan-$\alpha, \alpha', \beta$-tricarbonsäure-triäthylester . . . . . 79

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität in Prag.

Roderich Graf: Über die Pyridyl-amino-methane . . 88

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

Paul Pfeiffer und Ernst Heinrich: Beitrag zur Darstellung und Aktivierung der Homoasparaginsäure . 105

## Heft 5—7

(12. September 1936)

Seite

Mitteilung aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

W. Knapp: Über die Benzoxanthone, II . . . . . 113

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.

Ernst Koenigs und Hans Bueren: Über einige Azo-Farbstoffe von Chinolonmethiden . . . . . 119

Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium der Friedrich-Schiller-Universität Jena.

Karl Gleu und Karl Pfannstiel: Benzisoxazolon-4-carbonsäure und Indazolon-4-carbonsäure . . . . 129

Karl Gleu und Karl Pfannstiel: Über 3-Amino-phthalsäure-hydrazid . . . . . 137

Mitteilung aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

Konrad Funke und Jovan Ristic: Zur Kenntnis des Chrysens, IV . . . . . 151

Mitteilungen aus dem Biochem. Institut d. Universität Cambridge, England.

E. Friedmann: Darstellung der Homolävulinsäure . . 159

E. Friedmann und W. E. van Heyningen: 1,4-Diarylbutadiene und verwandte Verbindungen. I. 1-Phenyl-4(1)-naphthylbutadien. Mit 1 Figur . . . . 163

E. Friedmann und W. E. van Heyningen: 1,4-Diarylbutadiene und verwandte Verbindungen. II. 1,4-Diarylbutadien - 1, 2 - dicarbonsäureanhydride Mit 5 Figuren . . . . . 166

E. Friedmann: Sulfhydrylverbindungen als Katalysatoren der Natriumazidzersetzung durch Jod. Mit 8 Figuren . . . . . 179

## Heft 8—12

(20. Oktober 1936)

Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Cluj (Klausenburg), Rumänien.

Gh. N. Gheorghiu: Über einige neue 2,2-disubstituierte Indandione . . . . . 193

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität in Prag.

Roderich Graf: Über die Reduktion von Säure-chloriden und -anhydriden mittels Chromo-hydroxyd . 198

Seite

Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Kiel.

Seite

Willy Herold und K. W. Rosenmund: Ist die Methylgruppe am Benzolkern positiv oder negativ? Erwiderung auf den gleichnamigen Aufsatz von W. Huntenburg . . . . . 201

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Köln.

August Darapsky und Max Stauber: Über das Hydrazid und Azid der 3,4-Dioxyfuran-2,5-dicarbonsäure . . . . . 209

August Darapsky: Über Hydrazinosäuren. Vierte Abhandlung . . . . . 219

August Darapsky: Darstellung von α-Aminosäuren aus Alkyl-cyanessigsäuren . . . . . 250

August Darapsky: Über Hydrazinosäuren. Fünfte Abhandlung . . . . . 268

August Darapsky und Paul Heinrichs†: Über C-Amino-phthalazon und N-Amino-phthalimidin . . 307

Autorenregister . . . . . 319

Sachregister . . . . . 322

Formelregister . . . . . 336

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 146, Heft 1—4 12. August 1936

Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen

# Über Kohlenstoffverkettungen bei der katalytischen Hydrierung von Alkylhalogeniden

Von **M. Busch** und **Wilh. Weber**

(Eingegangen am 4. Juli 1936)

Bei der katalytischen Hydrierung von Alkylhalogeniden mit Palladium kann das Halogen quantitativ als Halogenwasserstoff abgelöst werden[1]) (Quantitative Halogenbestimmung). Busch und W. Schmidt[2]) haben dann gefunden, daß bei Halogenbenzolen das Halogen nur zum Teil durch Wasserstoff ersetzt wird, vielmehr 2 Aryle miteinander verknüpft werden; so entsteht aus Brombenzol unter bestimmten Bedingungen als Hauptprodukt Diphenyl (bis zu 75%), der Rest fällt als Benzol an. In keinem Falle wurde Kernhydrierung beobachtet.

Inzwischen ist nun der Hydrierungsvorgang näher verfolgt worden, um offen gebliebene Fragen zu klären und weiterhin die synthetische Bedeutung der Methode nach mannigfacher Richtung hin zu prüfen.

Die zunächst erwogene Möglichkeit, daß die Diarylbildung auf der Vereinigung intermediär entstandener Radikale beruht, hätte zur Voraussetzung, daß bei jeder durch katalytische Hydrierung eingeleiteten Eliminierung von Halogen primär Aryl-Radikale entstehen und diese sich darauf zu Diarylen vereinigen.

Wie schon Busch und Staritz[1]) festgestellt haben, zeigt Platin hinsichtlich der Eliminierung von Halogen eine auf-

[1]) Vgl. M. Busch, Angew. Chem. **38**, 518 (1925); ebenda **47**, 536 (1934).

[2]) Ber. **62**, 2612 (1929). [3]) Angew. Chem. **31**, 232 (1918).

fallende Trägheit. Als wir die Versuche mit Brombenzol unter den Bedingungen wiederholten, die sich beim Palladium als günstig erwiesen, d. h. in 5%igem alkoholischem Kali mit Hydrazin und Platin auf Calciumcarbonat oder Asbest, waren nur 1—2% der geforderten Menge als Alkalibromid in der Lösung vorhanden; damit schied Platin als für unsere Zwecke ungeeignet aus. Ebenso unbrauchbar erwies sich Osmium, zumal hier Hydrazin als Wasserstoffquelle nicht in Betracht kommt, da die durch Osmium eingeleitete Katalyse vorwiegend zu Ammoniak führt, der Zerfall demgemäß im wesentlichen nach der Gleichung

$$3\,N_2H_4 = 4\,NH_3 + N_2$$

erfolgt. Ruthenium und Rhodium verhalten sich ähnlich. Günstiger schienen die Verhältnisse bei Nickel gelagert. Der von C. Kelber[1]) angegebene Nickelkatalysator soll sich bei der Eliminierung von organisch gebundenem Halogen ausgezeichnet bewähren. Als wir jedoch die Versuche nach Kelbers Vorschrift wiederholten, d. h. die Lösung von Brombenzol in alkoholischem Kali in Gegenwart von Nickel mit Wasserstoff behandelten, gewahrten wir zu unserem Erstaunen, daß auch nicht die Spur Wasserstoff aufgenommen wurde; der aus reinstem basischen Nickelcarbonat nach Kelber bereitete Katalysator war also vollkommen inaktiv. Möglicherweise enthielt das von Kelber benutzte Nickelpräparat eine Beimengung[2]) und wirkte deshalb als Mischkatalysator. Mit Hydrazin als Wasserstoffquelle trat jedoch der vorher inaktive Katalysator sofort in Tätigkeit, und das Halogen wurde schon bei Zimmertemperatur quantitativ herausgenommen. Bei Siedetemperatur war die Reaktionsgeschwindigkeit so gesteigert, daß innerhalb einer halben Stunde das Halogen eliminiert war. Nur bei Chlorbenzol zeigte sich Palladium dem Nickel in seiner katalytischen Wirkung überlegen, denn hier vermochte Nickel das Halogen nicht restlos durch Wasserstoff zu ersetzen. Wenn die Reaktion unter intermediärer Bildung von Aryl erfolgte,

---

[1]) Ber. **50**, 305 (1917).

[2]) Nach O. Schmidt [Ztschr. f. Elektroch. **36**, 491 (1930)] ist reines Nickel unwirksam.

wobei auch die Konzentration der Lösung an Radikal eine Rolle spielen müßte, so sollten die Bedingungen zur Vereinigung der Radikale bei Ni ähnlich günstig liegen wie beim Palladium. In keinem Falle konnte aber Diphenyl aus dem Hydrierungsprodukt von Halogenbenzolen in wägbarer Menge isoliert werden. Die Diarylbildung verläuft also nicht über die Radikale als Zwischenstufe, sondern es handelt sich um eine spezifische Wirkung des Katalysators Palladium.

Nun haben Rosenmund und Zetsche[1]) aus Brombenzol in kalter, verdünnter wäßriger Lauge mit kolloidem Palladium durch Einleiten von Wasserstoff als Reaktionsprodukt nur Benzol gefunden. Wir haben die Versuche sowohl durch Einleiten von Wasserstoff wie auch mit Hydrazin in Gegenwart von palladiniertem $CaCO_3$ wiederholt (1)[2]) und konnten außer Benzol nur minimale Mengen von Diphenyl (0,1% der möglichen Menge) aus der Reaktionsflüssigkeit isolieren. Dieser Befund legte die Vermutung nahe, daß die Diarylbildung an die Gegenwart von Alkohol gebunden sei; dem widersprach aber zunächst die Feststellung, daß auch bei der Hydrierung in Dioxan (3) nicht unerhebliche Mengen von Diphenyl anfallen. Trotzdem ist der Alkohol bei dem fraglichen Prozeß von Bedeutung. Erhitzt man nämlich Brombenzol in methylalkoholischem Kali bei Gegenwart von palladiniertem Calciumcarbonat zum Sieden ohne Einleiten von Wasserstoff oder Zugabe von Hydrazinhydrat (6), so entsteht außer Benzol Diphenyl zu 15—20% der theoretisch möglichen Menge; dieses Resultat ändert sich auch nicht, wenn gleichzeitig Wasserstoff in die Reaktionsflüssigkeit eingeleitet wird[3]), abgesehen davon, daß bei dem Dampfdruck des siedenden Alkohols die Konzentration des Wasserstoffs in der Flüssigkeit nur eine geringe

[1]) Ber. 51, 578 (1918).

[2]) Die eingeklammerten Zahlen weisen auf die Versuchsreihe im experimentellen Teil hin.

[3]) Der abweichende frühere Befund [Ber. 62, 2616 (1929)] hat sich dahin aufklären lassen, daß zur Einleitung des Hydrierungsprozesses das bei der Bereitung des Palladiumkatalysators auf dem Katalysator niedergeschlagene Oxyd mit wenig Hydrazin reduziert und der — wenn auch geringe — Überschuß nicht entfernt wurde. Der Einfluß selbst geringer Mengen Hydrazin auf die Diphenylbildung wurde erst später erkannt. B.

sein kann (8). Der bei dem Prozeß verbrauchte Wasserstoff entstammt dem Methylalkohol, der durch Palladium dehydriert wird, wobei nach Wieland[1]) das Metall zunächst den Alkohol aufnimmt:

$$H—Pd—OCH_3 \quad \text{oder} \quad H—Pd—CH_2OH$$

und diese Additionsverbindung dann Palladiumwasserstoff und Aldehyd liefert:

$$H_3CO—Pd—H = PdH_2 + CH_2O \quad (PdH_2 \text{ hypothetisch}).$$

Tatsächlich ist Formaldehyd in der Lösung nachzuweisen. Äthylalkohol verhält sich in unserm Falle insofern anders, als der bei der Dehydrierung dieses Alkohols entstehende Acetaldehyd in Gegenwart der Ätzlauge verharzt; der Katalysator wird dadurch verschmiert und die Reaktion kommt frühzeitig zum Stillstand (7). Über den Verlauf des Hydrierungsprozesses bei der Eliminierung des Halogens sowohl hinsichtlich der Bildung des entsprechenden Kohlenwasserstoffs als auch der Vereinigung von 2 Alkylen scheint folgende Auffassung unsern experimentellen Ergebnissen am besten zu entsprechen. Im Einklang mit der heutigen Anschauung über die Vorgänge an der Oberfläche des Katalysators bei der heterogenen Katalyse nehmen wir an, daß das vom Palladium adsorbierte und aktivierte Halogenid mit Palladiumwasserstoff folgendermaßen in Reaktion tritt, z. B.:

$$\text{I.} \quad \begin{matrix} H—Pd—H \\ Br\ldots\ldots C_6H_5 \\ \text{Kat.} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} H & Pd—H \\ | & + \ | \\ Br & C_6H_5 \end{matrix}$$

Benzol wird entstehen, wenn das hypothetische Zwischenprodukt Phenyl-Pd-H- mit aktiviertem Wasserstoff zusammenkommt und damit Gelegenheit zur Bildung des beständigeren Palladiumwasserstoffs gegeben wird.

$$\text{II.} \quad \begin{matrix} H—Pd—C_6H_5 \\ H\ldots\ldots H \end{matrix} \longrightarrow PdH_2 + C_6H_6$$

Naturgemäß wird dieser Vorgang begünstigt werden, wenn die Konzentration des molekularen, aktivierten Wasserstoffs sehr erhöht wird. Daß unter solchen Umständen die Bildung von Benzol gegenüber der von Diphenyl stark überwiegt, geht aus

[1]) Ber. 45, 488 (1912).

unseren Versuchen unverkennbar hervor. Wird z. B. beim Arbeiten im Autoklaven zu schnell angeheizt, wodurch zunächst eine stürmische Wasserstoffentwicklung einsetzt, so sinkt die Ausbeute an Diphenyl auf etwa $^1/_5$ der sonst anfallenden. Dieser anormale Verlauf des Prozesses ist schon daran zu erkennen, daß der Autoklav nach dem Erkalten noch einen gewissen Überdruck (1—3 atü) zeigt, verursacht durch unverbrauchten Wasserstoff. Andererseits lieferte ein Versuch mit Brombenzol, bei dem Wasserstoff bis zu 5 atü eingepreßt wurde, nur Spuren Diphenyl, die Eliminierung des Halogens war jedoch restlos erfolgt (10).

Ist dagegen der zur Zerlegung des H-Pd-$C_6H_5$ erforderliche Wasserstoff nach II nicht in entsprechender Konzentration vorhanden oder wird diese Reaktion durch besondere Umstände hintangehalten, so wird eine weitere aktivierte Molekel Halogenid in folgendem Sinne zur Bildung von Diphenyl führen:

$$\text{III.}\quad \begin{matrix} C_6H_5.Pd—H \\ C_6H_5 \underset{\text{Kat.}}{\ldots\ldots} Br \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6.H_5 \\ C_6.H_5 \end{matrix}\!\!>\!Pd + HBr$$

Das labile Palladiumdiphenyl wird nunmehr mit aktiviertem Wasserstoff Palladiumwasserstoff und Diphenyl liefern:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!Pd + H_2 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ \cdot \\ C_6H_5 \end{matrix} + PdH_2$$

Auf die Existenz der angenommenen Pd-Aryle deutet übrigens die Beobachtung hin, daß bei gewissen Halogenderivaten der Katalysator zu Beginn des Hydrierungsprozesses sich mit einer unlöslichen Schicht von organischem Material belud, oder daß ein Palladiumkomplex kolloid in Lösung ging[1]).

Auch in dem verschiedenen Verhalten von Methyl- und Äthylalkohol ist zu erkennen, daß Bremsung der Wasserstoffzufuhr die Diphenylbildung begünstigt. Nach Wieland[2]) verläuft die Dehydrierung des Äthylalkohols durch Palladium energischer als die des Methylalkohols; diese Tatsache kommt hier dadurch zum Ausdruck, daß die Eliminierung fester gebundenen Halogens in Äthylalkohol glatter verläuft als in

[1]) Vgl. S. 33 u. 39. [2]) Ber. **45**, 488 (1912).

Methylalkohol[1]), in letzterem dagegen Diphenyl in größeren Mengen entsteht.

Bei einem Reaktionsverlauf nach III erhellt auch, daß aus Chlorbenzol, trotzdem das Halogen herausgenommen wird, Diphenyl in erheblich geringerer Menge entsteht. Das fester gebundene Chlor wird vom Katalysator schwerer aufgelockert, und das Produkt $HPd.C_6H_5$ wird zumeist schon durch Wasserstoff zerlegt sein, bevor eine zweite Molekel Halogenid die reaktionsfähige Stufe erreicht, die zur Diphenylbildung erforderlich ist.

Wie bereits erwähnt, entsteht Diphenyl in wäßrigem Medium nicht oder nur in Spuren. Die geringe Löslichkeit des Brombenzols kann hierbei nicht die ausschlaggebende Rolle spielen, denn das Halogen wird eliminiert; es ist vielmehr anzunehmen, daß das $HPdC_6H_5$ in Wasser zu unbeständig ist.

Einer besonderen Erörterung bedarf noch die Wirkungsweise des Hydrazins, in dessen Gegenwart die Ausbeute an Diphenyl aus Brombenzol bis auf das Fünffache steigt. Wie schon früher beobachtet wurde[2]), erreicht man in 5%igem alkoholischem Kali, daß die durch Palladium eingeleitete Katalyse vorwiegend nach der Gleichung

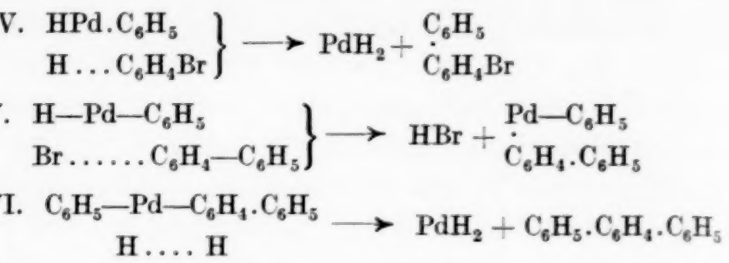
$$2\,N_2H_4 = N_2 + 4\,H_2$$

erfolgt, wobei die Neigung zur Bildung von Palladiumwasserstoff das treibende Moment sein wird. Es ließ sich nun feststellen, daß die günstige Wirkung des Hydrazins als Wasserstoffquelle hinsichtlich des quantitativen Verlaufs der Diarylbildung an eine bestimmte Menge Hydrazin gebunden ist; überschreitet man die Grenze nach oben oder unten, so geht die Ausbeute an Diaryl erheblich zurück (9). Die Erklärung ist darin zu suchen, daß in Gegenwart von Palladium neben der Katalyse des $N_2H_4$ gleichzeitig die Dehydrierung des Methylalkohols zu Formaldehyd erfolgt, der vom Hydrazin als Formalazin aufgefangen wird; tatsächlich ist auch in Gegenwart von Hydrazin Formaldehyd als solcher nicht mehr in der Reaktionsflüssigkeit nachzuweisen. Formalazin wird aber durch nascie-

[1]) Vgl. Ztschr. f. angew. Chem. **47**, 536 (1934).
[2]) Busch u. Staritz, Angew. Chem. **38**, 519 (1925).

renden Wasserstoff reduziert, eventuell bis zu Methylamin. Auf diese Weise kann einerseits Formaldehyd nicht weiter dehydriert werden und andrerseits wird Wasserstoff für die Reduktion des Formalazins verbraucht, Momente, die eine Verminderung des jeweils verfügbaren Wasserstoffs bewirken; dies muß sich für die Diarylbildung insofern günstig auswirken, als nun von den Reaktionen II und III die letztere naturgemäß in den Vordergrund tritt. Aus solchen Überlegungen heraus wurde die Zugabe von Hydrazin verringert, wobei tatsächlich die Ausbeute an Diphenyl ständig anstieg, bis bei 1,2 g Hydrazin pro 10 g Brombenzol die Grenze erreicht war, bei der die größte Menge Diphenyl entsteht. Das genannte Quantum Hydrazin kann die doppelte Menge des für die Diarylbildung erforderlichen Wasserstoffs liefern, vorausgesetzt, daß die Katalyse des Diamids einen glatten Verlauf nimmt. Der Überschuß an Hydrazin dürfte vorwiegend zum Abfangen des Formaldehyds dienen.

Sehr bemerkenswert ist endlich die Beobachtung, daß bei allen Hydrierungsversuchen mit Brombenzol neben Diphenyl auch Terphenyl und selbst Quaterphenyl entsteht; die Menge des ersteren schwankt zwischen 1—5% vom anfallenden Diphenyl, während vom Quaterphenyl nur $^1/_2$‰ isoliert werden konnte (10). Die Schwankungen bei den Ausbeuten an Terphenyl deuteten schon darauf hin, daß nicht etwa ein Gehalt des Brombenzols an p-Dibrombenzol die Bildung der höher molekularen Kohlenwasserstoffe veranlaßte; außerdem haben wir uns überzeugt, daß sorgfältig gereinigtes Brombenzol zu dem gleichen Ergebnis führt. Die mehrfache Kernverkettung läßt sich an Hand unserer Auffassung über die katalytischen Vorgänge bei der Diarylbildung zwanglos erklären. Das in p-Stellung zum Brom befindliche Wasserstoffatom wird bei der Adsorption von Katalysator auch eine Auflockerung erfahren und dabei unter Bildung von Palladiumwasserstoff mit Phenyl-Palladiumwasserstoff nach IV reagieren, zumal wenn beide Komponenten in günstige Lage zueinander kommen; es handelt sich ja nur um eine mengenmäßig geringe Teilreaktion. Das intermediär entstandene p-Bromdiphenyl kann nun einerseits nach II und III zu Diphenyl hydriert werden, andrerseits nach I (analog III) und VI Terphenyl liefern:



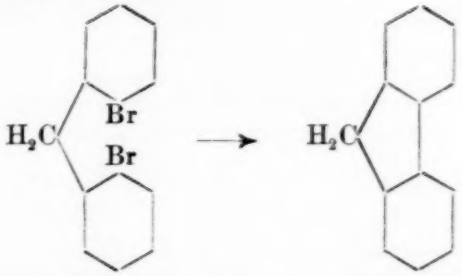
Analog ist auch die Möglichkeit zur Bildung von Quaterphenyl gegeben, wobei das quantitative Ergebnis auch durch die geringe Löslichkeit der betreffenden Substrate in Alkohol sich ungünstig gestalten muß.

Daß die Beschränkung der Wasserstoffkonzentration bzw. der gesamten Zufuhr von Wasserstoff, obigen Darlegungen entsprechend, die Arylverkettung günstig beeinflußt, zeigt sich auch darin, daß eine Verringerung der Menge des Katalysators bis zu einer gewissen Grenze die Ausbeute an Diphenyl etwas hebt, deutlicher wirkt aber die Verdünnung der alkoholischen Reaktionsflüssigkeit mit Wasser. Arbeitet man mit Hydrazin in äthylalkoholischem Kali, so steigt auf Zusatz von 20—30% Wasser die Ausbeute an Diphenyl ganz wesentlich; bei Methylalkohol ist der Effekt des Wasserzusatzes nicht groß, aber noch erkennbar. Die Dehydrierung des Äthylalkohols muß demnach durch die Verdünnung mit Wasser eine Hemmung erfahren. Der Unterschied der beiden Alkohole hinsichtlich ihrer Dehydrierung tritt bei der Ablösung des Halogens unter Bildung von Benzol — im Gegensatz zur Bildung von Diphenyl — deutlich in Erscheinung, da sie, wie oben bereits bemerkt, unter sonst gleichen Bedingungen in Äthylalkohol glatter verläuft als in Methylalkohol; in diesem Falle liegt die günstige Bedingung eben in der reichlichen Zufuhr von Wasserstoff.

Obwohl die Hydrierung sich meist in siedendem Alkohol durchführen läßt, so ist doch bei schwer löslichen Halogeniden zur Hebung des Lösungsvermögens des Alkohols höhere Temperatur, d. h. die Verwendung eines Rührautoklaven erforderlich; auch verläuft die Hydrierung energischer, wie sich bei festhaftendem Halogen zeigte (vgl. die Versuche mit $\omega$-Bromstyrol). Temperaturen von etwa 140° führten durchweg zum Ziel.

Wie beim Brombenzol lassen sich unter geeigneten Bedingungen auch bei dessen Substitutionsprodukten die ent-

sprechenden Diphenylderivate als Hauptprodukte der Hydrierung gewinnen. Dies trifft jedoch nur für die Meta- und Paraderivate zu, während bei Orthosubstitution das Halogen erheblich schwerer herausgenommen wird und eine Verkettung zweier Moleküle nur ausnahmsweise zu beobachten ist. Der letzte Fall tritt gewöhnlich ein, wenn 2 aromatische Kerne durch ein Bindeglied miteinander verknüpft sind und die Eliminierung des Halogens zu einem Ringschluß, d. h. zu einem energetisch begünstigten Gebilde führt. So entsteht z. B. Fluoren aus 2,2'-Dibromdiphenylmethan:




und analog Dihydrophenanthren aus 2,2'Dibromdibenzyl.

Hydriert man ein Gemisch von verschiedenen Halogenbenzolderivaten R.Hal und R'.Hal, so resultieren, wie bereits in der ersten Abhandlung[1]) berichtet wurde, die 3 möglichen Diphenylderivate R.R, R'.R' und R.R' nebeneinander.

Besonders anziehend gestaltet sich die Hydrierung von Dihalogenbenzolen. Während bei den ersten Versuchen[2]) mit p-Dibrombenzol und p-Dijodbenzol nur Diphenyl, Terphenyl und halogenhaltiges Quaterphenyl gewonnen wurden, konnten wir jetzt im Autoklaven und bei beschränkter Zugabe von Hydrazin eine Benzolverkettung bis zum p-Septiphenyl erreichen[3]).

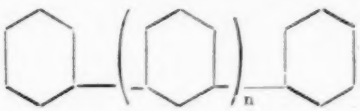
Wesentlich weiter geht aber die Verkettung von Benzolkernen in m-Stellung. So erhielten wir aus m-Dibrombenzol neben wenig Benzol höher molekulare Hydrierungsprodukte in einer Ausbeute von insgesamt 86% der theoretisch mög-

[1]) Ber. 62, 2619 (1929).

[2]) Ber. 62, 2618 (1929).

[3]) Zur Unterscheidung von den in Metastellung verknüpften Ketten seien die obigen als p-Polyphenyle bezeichnet. Im übrigen sind wir bei der Bezeichnung der Polyaryle dem Vorschlage von R. Pummerer [Ber. 57, 84 (1924)] gefolgt.

lichen. 10 verschiedene m-Polyphenyle konnten isoliert werden, denen nach den Mol.-Gewichtsbestimmungen die in folgender Tabelle verzeichneten Benzolketten der Form



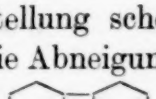
zugrunde liegen.

Bei den beiden letzten Gliedern der Reihe waren infolge ihrer zu geringen Löslichkeit die Mol.-Gewichtsbestimmungen nicht mehr möglich, weshalb auf die Gliederzahl der Kette aus der Schmelzpunktdifferenz geschlossen wurde[1]).

m-Polyphenyle

| Name | Summenformel | Mol.-Gew. ber. | Mol.-Gew. gef. | Schmp. | Schmp. Diff. |
|---|---|---|---|---|---|
| Terphenyl..... | $C_{18}H_{14}$ | 230 | 236 | 85° | — |
| Quinquiphenyl..... | $C_{30}H_{22}$ | 382 | 372 | 112° | $2\times13{,}5°$ |
| Noniphenyl..... | $C_{54}H_{38}$ | 686 | 673 | 166° | $4\times13{,}5°$ |
| Deciphenyl ..... | $C_{60}H_{42}$ | 762 | 783 | 184° | 18° |
| Undeciphenyl ..... | $C_{66}H_{46}$ | 838 | 830 | 202° | 18° |
| Duodeciphenyl .... | $C_{72}H_{50}$ | 914 | 924 | 223° | 21° |
| Tredeciphenyl ..... | $C_{78}H_{54}$ | 990 | 1017 | 245° | 22° |
| Quatuordeciphenyl | $C_{84}H_{58}$ | 1066 | 1106 | 270° | 25° |
| Quindeciphenyl ... | $C_{90}H_{62}$ | 1142 | — | 292° | 22° *) |
| Sedeciphenyl ..... | $C_{96}H_{66}$ | 1218 | — | 321° | 29° |

*) Der Schmp. 292° liegt wahrscheinlich etwas zu niedrig. Ferner ist zu bemerken, daß die höher molekularen Kohlenwasserstoffe einige Grade vor der Verflüssigung erweichen.

o-Dibrombenzol lieferte bei der Hydrierung neben wenig Diphenyl nur Benzol. Zu den hier denkbaren verschiedenen Verknüpfungen in Orthostellung scheint demnach keine Neigung zu bestehen. Während die Abneigung zur Bildung des 4-gliedrigen Ringes des Diphenylens  nicht auffallen kann, vollzog sich wider Erwarten auch beim 1,8-Dibromnaphthalin die Verkettung zweier Naphthaline zum Perylen nur in minimalem Betrage, offenbar weil hier die orthosubstituierten Halogene erst bei intensiver Hydrierung abgelöst werden, die aber für den Verkettungsvorgang, wie oben dargelegt, sich ungünstig auswirken muß.

[1]) Über die physikal. Untersuchung der Polybenzole soll noch berichtet werden.

Aus dem Hydrierungsprodukt von 3,5-Dibrompyridin konnten Di- und Terpyridil (3,5-Dipyridyl-pyridin) in reiner Form isoliert werden, außerdem noch 2 höher molekulare Verbindungen, deren Mol.-Gew. jedoch infolge ihrer Schwerlöslichkeit nicht festzustellen war.

Endlich haben wir noch symmetrisches Tribrombenzol unserem Hydrierungsverfahren unterzogen, da hier nach den bisherigen Erfahrungen die Aussicht sich eröffnete, zu verzweigten Benzolketten zu gelangen. Aus dem zähflüssigen Hydrierungsprodukt, das in einer Ausbeute von 86% der theoretisch möglichen anfiel, ließen sich bisher außer Diphenyl und m-Terphenyl (m-Diphenyl-benzol) 4 gelbliche, mikrokrystalline Substanzen mit konstanten Schmelzpunkten absondern, die sich nicht identisch erwiesen mit einem der von uns erhaltenen m-Polyphenylen; in ihnen müssen die erwarteten verzweigten Benzolketten vorliegen. Bei 3 Körpern konnten die Mol.-Gewichte bestimmt werden, beim 4. stand die Schwerlöslichkeit im Wege.

| | Erweicht bei | Schmp. | Mol.-Gew. |
|---|---|---|---|
| 1. | 235° | 241° | 2300 |
| 2. | 259° | 261° | 1220 |
| 3. | 280° | 285° | 1650 |
| 4. | 330° | 350° | — |

Bei 1. fällt das hohe Mol.-Gew. angesichts des niedrigen Schmelzpunktes auf. Diese Erscheinung dürfte mit der verschiedenen Art der Verzweigung dieser Ketten zusammenhängen, über die sich einstweilen nichts aussagen läßt. Bei der Verkettung von 30 Kernen, die einem Mol.-Gew. von 2300 entspricht, ergibt sich eine so große Anzahl von Möglichkeiten hinsichtlich des Aufbaues der Molekel, daß ihre Entwirrung ein besonderes Problem darstellt.

Ausgehend vom 4,4-Dibromdiphenylmethan gelangten wir schließlich zu gemischt aliphatisch-aromatischen Ketten der Form

$$C_6H_5.CH_2.C_6H_4.C_6H_4.CH_2C_6H_4 \ldots\ldots$$

und zwar ging die Verkettung bis zu 4 Diphenylmethan-gliedern.

Bei Alphylhalogeniden mit locker gebundenem Halogen tritt in dem alkalischen Medium die Verkettungsreaktion gegenüber der Verseifung naturgemäß in den Hintergrund.

In manchen Fällen findet man zwar die betreffenden Dialkyle in der Reaktionsflüssigkeit vor, als Hauptprodukte entstehen aber gewöhnlich die entsprechenden Alkohole oder deren Äther. So lieferte Benzylchlorid bis zu 30% Dibenzyl, der Rest bestand aus Methyl- bzw. Äthyl-benzyläther.

Benzylchlorid sowie die höher chlorierten Toluole sind bereits von W. Borsche und G. Heimbürger[1]) unter anderen Bedingungen, d. h. in Alkohol mit Palladiumkolloid und gasförmigem Wasserstoff hydriert worden; dabei wurde Benzylchlorid in Toluol, Benzalchlorid in Benzylchlorid, Benzaldehyd, Toluol und wenig α-Stilbendichlorid übergeführt, während bei unserm Verfahren aus Benzalchlorid α,α′-Dichlor-α,α′-Diphenyläthan (Stilbendichlorid) in größerer Menge, außerdem durch Verseifung Benzaldehyd gewonnen wird. Sehr überrascht waren wir, als die weitere Hydrierung des Dichlordiphenyläthan nicht Dibenzyl, sondern Stilben erbrachte; bei der Ablösung des Halogens wird hier die weitere Verknüpfung der beiden Methankohlenstoffatome demnach dem Ersatz des Halogens durch Wasserstoff vorgezogen, so daß ein Hydrierungsvorgang sich abspielt, bei dem eine Äthan- in eine Äthylenbindung übergeführt wird. Die Hydrierung kann also in 2 Etappen erfolgen:

$$2C_6H_5.CHCl_2 \longrightarrow C_6H_5.CHCl.CHCl.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.CH=CH.C_6H_5$$

Erst bei sehr großem Überschuß an Hydrazin wird Stilben in Dibenzyl übergeführt.

Aus Benzotrichlorid haben Borsche und Heimbürger (l. c.), sowie unter etwas anderen Bedingungen auch Busch und Stoeve[2]) Tolantetrachlorid (α,α-α′,α′-Tetrachlor-α,α′-diphenyläthan) erhalten. Aus dem Tetrachlorid bekamen wir bei unserem Hydrierungsverfahren Tolandichlorid (α,α′-Dichlor-α,α′-diphenyläthylen), und zwar dessen α- und β-Form nebeneinander. Also auch hier wieder die Bevorzugung der Äthylenbildung. Das Dichlorid zeigt sich auffallend widerstandsfähig gegen weitere Hydrierung; erst unter den Bedingungen der quantitativen Halogenbestimmung, d. h. bei sehr energischer Einwirkung von aktiviertem Wasserstoff wird die Ablösung des Halogens er-

[1]) Ber. 48, 452 (1915).
[2]) Ber. 49, 1067 (1916).

zwungen und die Hydrierung geht bis zum Dibenzyl. Es ergeben sich also folgende Hydrierungsstufen:

$$2\,C_6H_5.CCl_3 \longrightarrow \begin{array}{l} \text{a) } C_6H_5.CCl_2\ .\ CCl_2.C_6H_5 \\ \text{b) } C_6H_5.CCl = CCl.C_6H_5 \\ \text{c) } C_6H_5.CH_2\ .\ CH_2.C_6H_5 \end{array}$$

Wenn aus b hier nicht Stilben entsteht, wie beim Dichlordiphenyl-äthan, so ist dies durch die festere Bindung des Chlors an ungesättigtem Kohlenstoff bedingt, die sehr energische Hydrierung erfordert, bei der aber zugleich auch die Äthylenbindung abgesättigt wird. Die selektive Eigenschaft unseres Hydrierungsverfahrens ist bei den mitgeteilten Vorgängen deutlich zu erkennen und dürfte sich bei analytischen und synthetischen Arbeiten gelegentlich als wertvoll erweisen.

Die festere Bindung des Halogens an ungesättigtem Kohlenstoff gibt sich endlich beim $\omega$-Bromstyrol wieder deutlich zu erkennen, indem ähnlich wie bei Arylhalogeniden die Verkettung zweier Molekel in den Vordergrund tritt. Das Hydrierungsprodukt enthält neben harzigen Stoffen ca. 50% Diphenylbutadien, und zwar in Form der Trans-trans-Verbindung

$$\begin{array}{ccc} HC & \text{———} & CH \\ \| & & \| \\ C_6H_5.CH & & HC.C_6H_5 \end{array}\ .$$

## Versuche

### A. Hydrierung von Brombenzol unter verschiedenen Bedingungen

Mit C. Darboven und W. Renner

Zunächst wurde das Verhalten verschiedener Katalysatoren geprüft. Platin auf Calciumcarbonat oder auf Asbest erwies sich in siedendem methyl- wie äthylalkoholischem Kali gegenüber Brombenzol fast wirkungslos. Auch als Hydrazinhydrat in großer Menge angewandt wurde, blieb die Halogenabspaltung gering. Diphenyl war in keinem Fall nachzuweisen. Aus einer Reihe von Versuchen, bei denen die Mengen des alkoholischen Kalis, des Katalysators und des Hydrazins weitgehend variiert wurden, sei einer angeführt:

Angewandt: 10 g Brombenzol in 200 ccm äthylalkoholischem Kali mit 15 g platiniertem $CaCO_3$ (1%ig) und 15 g Hydrazinhydrat. $1^1/_2$ Stunden bei Siedetemperatur. Nach Entfernung

des Katalysators wurde das in der Reaktionsflüssigkeit vorhandene Alkalibromid durch Titration bestimmt.

Ber. für $C_6H_5Br$ 50,56 Gef. 0,78% Br

Versuche mit Osmium auf Asbest.

5 g Brombenzol in 200 ccm äthylalkoholischem Kali wurde mit 5 g Katalysator und 5 g Hydrazinhydrat 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Br′ war in der deutlich nach Ammoniak riechenden Flüssigkeit nicht nachzuweisen.

Wie ein weiterer Versuch lehrte, wird Hydrazinhydrat durch Os-Asbest vorwiegend nach

$$3\,(N_2H_4.H_2O) = 4\,NH_3 + N_2 + 3\,H_2O$$

zerlegt.

2,1 g Hydrazinhydrat in 200 ccm methylalkoholischem Kali (5%ig) wurden mit Os-Asbest 1 Stunde lang am Rückflußkühler unter Quecksilberverschluß gekocht. Die Lösung enthielt 0,80 g $NH_3$, das sind 84% der nach obiger Gleichung sich berechnenden Menge.

Rhodium und Ruthenium erwiesen sich in ihrer katalytischen Wirkung unter den oben genannten Bedingungen ebenfalls fast wirkungslos, erst im Autoklaven bei 140° war eine geringe Bromabspaltung festzustellen.

Nickel. Der Katalysator wurde nach C. Kelber[1]), und zwar aus reinstem basischen Nickelcarbonat, bereitet.

1. Versuch. 3 g Brombenzol in 125 ccm äthylalkoholischem Kali (5%ig) wurden mit 3 g Nickelkatalysator in einer Schüttelbirne mit Wasserstoff längere Zeit bei Zimmertemperatur behandelt. Das Gas wurde auch nicht in Spuren aufgenommen. Auf Zusatz von 3 g Hydrazinhydrat setzte sofort die Wasserstoffentwicklung ein, nach 12 Stunden war das Brombenzol zu Benzol hydriert, Diphenyl aber nicht entstanden.

2. Versuch. 0,3127 g Brombenzol in 50 ccm äthylalkoholischem Kali (5%ig) mit 1 g Ni und 2 g Hydrazinhydrat wurden $^1/_2$ Stunde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Bromabspaltung war quantitativ.

Ber. 50,96 Gef. 51,07% Br

[1]) Ber. **50**, 305 (1917).

Auch bei weiteren Versuchen mit größeren Mengen Brombenzol war die Halogenabspaltung nach kurzer Frist beendet; Diphenyl machte sich zuweilen durch seinen Geruch bemerkbar, doch war dessen Menge immer so gering, daß es nicht in Substanz zu fassen war. In methylalkoholischer Lösung war die Halogenabspaltung unter den gleichen Bedingungen nie eine restlose.

Versuche mit Chlorbenzol: Auch hier zeigte sich, daß die Lösung des Halogenids in Gegenwart von Nickel Wasserstoff nicht aufnahm; mit Hydrazin setzte dagegen die Ablösung des Chlors ein, war aber nach 1-stündigem Sieden noch mangelhaft.

0,3136 g Chlorbenzol in 50 ccm äthylalkoholischem Kali mit 4 g Ni und 2 g Hydrazinhydrat, 1 Stunde gekocht.

Ber. für $C_6H_5Cl$ 31,55 Gef. 16,7% Cl

## Palladium als Katalysator

Nachdem sich ergeben hatte, daß die Art des Trägers ($CaCO_3$, $BaSO_4$, Asbest oder Kohle) einen merklichen Einfluß auf die katalytische Wirkung des Metalls in unserem Falle nicht ausübt, haben wir bei weiteren Hydrierungen das bequem zu bereitende, palladinierte Calciumcarbonat verwendet. Man nimmt zweckmäßig frisch gefälltes, gewaschenes Carbonat, suspendiert es in reichlich Wasser und läßt die Palladiumchlorürlösung (mit 1 bzw. $^1/_2$% Pd) einfließen. Dann erwärmt man unter stetem Bewegen der Flüssigkeit schwach, bis das Palladium restlos auf dem Carbonat niedergeschlagen, d. h. die Flüssigkeit vollkommen farblos geworden ist. Das Präparat wird nun bis zur Entfernung von anhaftendem Chlorid gewaschen, im Exsiccator über Schwefelsäure und Ätzkali getrocknet und in gut schließendem Gefäße — insbesondere geschützt vor Schwefelwasserstoff — aufbewahrt. In zweifelhaften Fällen kann man sich von der Aktivität des Katalysators überzeugen, indem man sein Verhalten bei der Hydrierung von Brombenzol prüft. 5 g Brombenzol gelöst in 50 ccm 5%igem alkohol. Kali mit 3 g Katalysator und 1 g Hydrazinhydrat sollen nach $^1/_2$-stündigem Sieden das Halogen quantitativ an die Lösung abgegeben haben (Titration).

Die nächsten Versuche sollten feststellen, wie weit die Natur des Lösungsmittels, die Wasserstoffquelle und die Reaktionstemperatur einen Einfluß ausüben sowohl auf die Halogeneliminierung wie auf die Verkettung der Radikale.

Versuch 1 mit molekularem Wasserstoff in Wasser zur Feststellung, ob Diphenyl entsteht.

5,10 g Brombenzol in 100 ccm 5%ige Kalilauge
5 g Pd.$CaCO_3$ (1%ig).

Der Katalysator wurde mittels Hydrazin reduziert und gründlich ausgewaschen. Nachdem er eingetragen, wurde die Flüssigkeit im Schüttelgefäß bei Zimmertemperatur mit Wasserstoff behandelt. Im Verlauf einer Stunde war die Wasserstoffaufnahme beendet. Die Lösung enthielt jetzt 2,57 g Br.

$C_6H_5Br$ Ber. Br 50,96 Gef. Br 50,4

Außer Benzol wurden in der Lösung ungefähr 3 mg Diphenyl gefunden. (Arbeitet man wie oben ohne KOH, so wird $CaCO_3$ natürlich gelöst, die Bromabspaltung war aber auch nach $2^1/_2$ Stunden unvollständig (65% der ber.)]

Versuch 2 mit Hydrazin bei Siedetemperatur:

5,172 g Brombenzol in 200 ccm 5%iger Kalilauge (wäßriger)
5 g Hydrazinhydrat, 5 g Pd-$CaCO_3$ (1%ig).

Reaktionsdauer: $1^1/_2$ Stunden.

Ergebnis: Die Halogenabspaltung war nahezu quantitativ. Die Reaktionsflüssigkeit enthielt 2,597 g Br'.

$C_6H_5Br$ Ber. 50,96 Gef. 50,2 % Br

An Diphenyl konnten nur 3,5 mg (0,13% der theoretischen Ausbeute) isoliert werden.

Versuch 3 in Dioxan mit Hydrazin als einzige Wasserstoffquelle:

4,92 g Brombenzol
150 ccm Dioxan[1]) mit 15 ccm 15%iger Kalilauge und soviel Wasser, daß die Lösung klar war
5 g Hydrazinhydrat, 5 g Katalysator
$1^1/_4$ Stunden auf dem Wasserbad.

---

[1]) Gereinigt nach E. Eigenberger, Chem. Zentralbl. 1931, II, 59. Das reine Dioxan zeigte mit Lauge und Pd-Katalysator auch bei Siedetemperatur kein Hydrierungsvermögen.

Ergebnis: Die Halogenabspaltung war quantitativ. An Diphenyl waren 0,505 g = 20,9% entstanden. Bei einem 2. Versuch mit 20 ccm der 15%igen Kalilauge wurden 28% Diphenyl erhalten.

Versuch 4 in Dioxan mit molekularem Wasserstoff bei Zimmertemperatur:

5,019 g Brombenzol
150 ccm Dioxan
20 ccm 15%ige Kalilauge und 65 ccm Wasser
5 g Pd-Katalysator (reduziert)

im Schüttelgefäß, das mit Wasserstoffgasometer verbunden. Die sehr lebhafte Wasserstoffaufnahme war bereits nach 8 Minuten beendet, die aufgenommene Menge entsprach der berechneten.

Ergebnis: Die Halogenabspaltung war quantitativ (ber.: 50,96%, gef.: 50,94% Br). Diphenyl ließ sich nicht isolieren, nur der charakteristische Geruch der Reaktionsflüssigkeit deutete an, daß Spuren vorhanden waren. Dieses Ergebnis ist so zu deuten, daß hier bei der unbeschränkten Zufuhr von Wasserstoff der Prozeß nur nach I (vgl. Einleitung) verläuft.

Versuch 5. Einleiten von Wasserstoff in eine Lösung von Brombenzol in alkoholischem Kali:

5 g Brombenzol
200 ccm methylalkoholisches Kali (5%ig)
5 g Pd-Katalysator (1%ig) reduziert.

Bei Raumtemperatur im Schüttelgefäß, bis die Wasserstoffaufnahme beendet.

Die Halogenabspaltung war quantitativ, Diphenyl nicht nachzuweisen. Das gleiche Ergebnis zeigte ein Versuch mit äthylalkoholischem Kali.

Versuch 6:

5 g Brombenzol
200 ccm methylalkoholisches Kali
5 g Katalysator
1 Stunde bei Siedetemperatur.

Ergebnis: Die Halogenabspaltung war quantitativ. An Diphenyl konnten bei mehreren Versuchen unter den gleichen Bedingungen 0,4—0,5 g = 16—20% der berechneten Menge isoliert werden. In der Reaktionsflüssigkeit war Formaldehyd

nachzuweisen. Der für die Hydrierung erforderliche Wasserstoff entstammt also der Dehydrierung des Methylalkohols. Im Gegensatz zu dem früheren Befund (vgl. die Einleitung) wird durch Einleiten von Wasserstoff die Diphenylbildung nicht beeinflußt, da der hohe Dampfdruck des Alkohols den molekularen Wasserstoff nur mangelhaft an den Katalysator herankommen läßt.

Versuch 7. Wie Versuch 6, doch wurde Äthyl- statt Methylalkohol verwendet.

Ergebnis: Die Bromabspaltung war gering (6,4 statt 50,96%) und Diphenyl nur in Spuren entstanden. Der Mißerfolg beruht darauf, daß der bei der Dehydrierung des Äthylalkohols entsprechende Acetaldehyd in dem alkalischen Medium alsbald verharzt, das Aldehydharz legt sich auf den Katalysator und macht ihn unwirksam.

Versuchsreihe 8 zeigt einerseits, welchen Einfluß die Reaktionstemperatur auf die Verkettungsreaktion ausübt, andererseits den Unterschied in der Diphenylbildung, wenn molekularer Wasserstoff oder Hydrazinhydrat als Wasserstoffquelle dient.

Als Ansatz wurde genommen:

10 g Brombenzol
100 ccm methylalkoholisches NaOH (4%ig)
10 g Katalysator (½% Pd auf $CaCO_3$).

Die Bromabspaltung war bei allen Versuchen eine quantitative; bei Verwendung von Wasserstoff wurde so lange eingeleitet, als noch Gasaufnahme erfolgte.

| Reaktionstemp. | Mit gasförmig. Wasserstoff | | Mit 1,2 g Hydrazin | |
|---|---|---|---|---|
| | Versuchsdauer | Diphenyl | Versuchsdauer | Diphenyl |
| 20° | 40 Min. | 0,3% | 55 Min. | 45% |
| 40° | 25 „ | 3,4% | 60 „ | 60% |
| 60° | 20 „ | 9 % | 15 „ | 72% |

Die Versuche bei Raumtemperatur zeigten deutlich den exothermen Verlauf der Reaktion. Eklatant tritt der Einfluß des Hydrazins auf die Arylverkettung zutage.

Versuchsreihe 9 mit Brombenzol in siedendem methylalkoholischem Kali mit wechselnden Mengen Hydrazin:

10 g Brombenzol
100 ccm methylalkoholisches KOH (5,6%ig)
10 ccm Wasser
5 g Pd-Katalysator (½%ig)
Hydrazinhydrat.

Behufs Isolierung des entstandenen Diphenyls wurde der Katalysator von der heißen Lösung abfiltriert und nochmals mit 50 ccm Methanol ausgekocht, die Filtrate vereinigt und bis auf etwa 1 Liter mit Wasser verdünnt, wobei das Diphenyl krystallin zur Abscheidung kam; nachdem die evtl. gekühlte Flüssigkeit einige Stunden gestanden, wird Diphenyl abgesaugt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Bei der volumetrischen Bestimmung des Br′ in der Reaktionsflüssigkeit zeigte sich, daß die Halogenabspaltung stets quantitativ erfolgt war.

| Versuchsdauer | Hydrazinhydrat | Ergebnis |
|---|---|---|
| 1 Stde. | 10 g | 61% Diphenyl (+ Terphenyl) |
| 1 „ | 4 g | 70% „ „ |
| 1 „ | 1,2 g | 78% „ „ |
| 30 Min. | 1,2 g | 77% „ + 1,2% Terphenyl |

Versuchsreihe 10: Hydrierung im Rührautoklaven.

Nachdem sich bei einigen Vorversuchen in Methanol die Temperatur von etwa 135° (bei 10 atü) als günstig erwiesen, wurde diese stets eingehalten. Bei 1,2 g Hydrazinhydrat für 10 g Brombenzol, das ist etwa die doppelte Menge, die bei vollständiger Katalyse des Hydrazins für die Hydrierung erforderlich wäre, erreicht die Ausbeute an Diphenyl ihr Maximum. Ein Zusatz von wenig Wasser (5—10 ccm zu 100 ccm alkoholischer Lauge) bewirkte eine geringe Erhöhung der Ausbeute an Diphenyl.

10 g Brombenzol
100 ccm methylalkoholisches KOH (5%ig) $T$: 135°
10 ccm Wasser
1,2 g Hydrazinhydrat $p$: 10 atü
5 g Pd-Katalysator (1%ig) $Z$: 1½ Stunden*)

*) Zeit vom Anheizen bis zum Abdrehen des Brenners.

Ergebnis: 3,75 g Diphenyl = 75% der berechneten Ausbeute; 75 mg Terphenyl = 1,5% der berechneten Ausbeute.

Bei Brombenzol erreicht im Autoklaven, d. h. bei höheren Temperaturen und Drucken die Verknüpfung der beiden Kerne also keinen höheren Betrag als in siedendem Methylalkohol.

Bei einem 2. Versuch unter den gleichen Bedingungen wurden erhalten:

3,8 g Diphenyl = 76%
60 mg Terphenyl
4 mg Quaterphenyl

Diphenyl und Terphenyl wurden mittels Wasserdampfdestillation getrennt und das nicht flüchtige Terphenyl durch Umkrystallisieren aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 212° erhalten; die Identität mit 1,4-Diphenylbenzol wurde außerdem noch durch Mol.-Gewichtsbestimmung sichergestellt.

9,4 mg Subst. in 0,1413 g Campher. $\Delta = 11{,}6°$.
Mol.-Gew. Ber. 230 Gef. 230

Die an reinem (umkrystallisiertem) Terphenyl anfallende Menge lag bei den verschiedenen Versuchen zwischen 1 und 2% der theoretisch möglichen. Durch Auskochen des Katalysators mit Benzol wurden 3—4 mg halogenfreie, farblose Blättchen vom Schmp. 304° aus der Lösung gewonnen, die sich als Quaterphenyl erwiesen.

Peinlichst gereinigtes Brombenzol lieferte auch mengenmäßig die gleichen Hydrierungsprodukte.

10 g Brombenzol
100 ccm methylalkoholisches KOH (5%ig)
10 ccm Wasser
1,2 g Hydrazinhydrat
5 g Katalysator $Z$: $1^1/_2$ Stunden

Ergebnis: 3,8 g Diphenyl = 76%
60 mg Terphenyl (unkrystallisiert)
4 mg Quaterphenyl.

Nimmt durch höhere Temperatur oder auch durch zu schnelles Anheizen des Autoklaven die Dehydrierung des Alkohols einen zu lebhaften Verlauf, wobei die überhitzten Eisenflächen zwischen keramischem Einsatz und Autoklav eine

Rolle spielen dürften, andererseits auch die Katalyse des Hydrazins zu sehr beschleunigt wird, so zeigt der Apparat nach dem Erkalten einen mehr oder weniger starken Überdruck (1—3 atü) durch unverbrauchten Wasserstoff. Dieser Überschuß an $H_2$ muß sich aus den eingangs dargelegten Gründen für die Arylverkettung ungünstig auswirken, während die Halogenabspaltung quantitativ — vorwiegend unter Bildung von Benzol — sich vollzieht.

| | |
|---|---|
| 5 g $C_6H_5Br$ | $T$: 135° |
| 100 ccm methylalkoholisches KOH (5%ig) | $p$: 10 atü |
| 5 g Katalysator | |
| 5 g Hydrazinhydrat | $Z$: 1 Stunde |

Ergebnis: Kein Überdruck im Autoklaven nach dem Erkalten. 52% Diphenyl (ungünstig, der Hydrazingehalt zu hoch). Unter den gleichen Verhältnissen in der Lösung, aber bei einer Temperatur von 152° ($p = 20$ atü) wurden nur 32% Diphenyl erhalten. Der Autoklav zeigte nach dem Erkalten Überdruck ($H_2$).

Versuch ohne Hydrazin:

| | |
|---|---|
| 8 g $C_6H_5Br$ | $T$: 135° |
| 5 g Katalysator | $p$: 10 atü |
| 100 ccm methylalkoholisches Kali | $Z$: 1½ Stunden |

Das Ergebnis: 17,5% Diphenyl, entspricht dem in siedenden Methylalkohol erzielten (vgl. oben). Setzte man unter sonst gleichen Bedingungen den Autoklaven vor dem Anheizen unter Wasserstoffdruck (5 atü), so war das Halogen restlos abgespalten, aber Diphenyl in wägbarer Menge nicht entstanden.

Schließlich wurde noch festgestellt, daß die Menge des 1%igen Pd-Katalysators bis auf 2 g für 10 g Brombenzol ohne Beeinträchtigung des quantitativen Verlaufs des Hydrierungsprozesses eingeschränkt werden kann. Bei späteren Versuchen hat sich die Verwendung von 5 g palladiniertem Calciumcarbonat mit ½% Pd für 10 g Halogenid vorteilhaft erwiesen.

Bei Hydrierungen in reinem äthylalkoholischem Kali war die Arylverkettung wesentlich geringer wie in Methanol.

| | |
|---|---|
| 8 g $C_6H_5Br$ | $T$: 145° |
| 100 ccm äthylalkoholisches KOH (5%ig) | |
| 1 g Hydrazinhydrat | $Z$: 1½ Stunden |
| 5 g Katalysator | |

Ergebnis: 1,75 g Diphenyl = 44%ig der berechneten Menge. Durch Zusatz von Wasser nähert sich die Ausbeute von Diphenyl der in Methanol erhaltenen, während die an Terphenyl erheblich größer war wie beim analogen Versuch in Methanol.

10 g Brombenzol
100 ccm äthylalkoholisches Kali (5%ig)
30 ccm Wasser
5 g Katalysator
1,2 g Hydrazinhydrat.

Ergebnis: 3,4 g Diphenyl = 68%, 0,140 g Terphenyl = 2,9%.

Versuche mit Chlorbenzol. Wie einleitend schon erörtert wurde, muß festere Bindung des Halogens sich hinsichtlich des quantitativen Verlaufs der Arylverkettung ungünstig auswirken; die Versuche zeigen, daß die Bedingungen, welche für die Diphenylbildung beim Brombenzol durch Bremsen der Wasserstoffwirkung sich als die günstigsten erwiesen, beim Chlorbenzol zur Ablösung des Halogens nicht ausreichen. Ein hinsichtlich der Halogenabspaltung relativ günstig verlaufender Versuch lieferte aber nicht $^1/_3$ der Ausbeute an Diphenyl wie bei Brombenzol.

10 g Chlorbenzol
100 ccm Methanol mit 6 g NaOH in 15 ccm $H_2O$
5 g Katalysator (mit $^1/_2$% Pd)
1,2 g Hydrazinhydrat.

Siededauer: 3 Stunden.

Ergebnis: Chlorabspaltung: 97%
Diphenyl: 1,4 g = 20,4% der berechneten Menge.

**B. Substituierte Halogenbenzole, Bromnaphthaline und Brompyridin**

Mit Hans Joachim Hahn und Georg Mathauser

Die Versuche wurden durchweg im Rührautoklaven unter den als günstig erkannten Bedingungen vorgenommen und zwar:

10 g Halogenverbindung
100 ccm 5%iges methylalkoholisches Kali
1,2 g Hydrazinhydrat*)
5 g Katalysator (palladiniertes $CaCO_3$ mit $^1/_2$% Pd) bei 135—140°. Versuchsdauer: $1^1/_2$ Stunden.

*) Bei höher molekularen Halogeniden bedeutet diese Menge Hydrazin natürlich einen größeren Überschuß wie bei Brombenzol, er übt aber innerhalb der gegebenen Grenzen keinen ersichtlichen Einfluß auf den Verkettungsvorgang aus.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt.

| Ausgangskörper | Halogenabspaltg. | Ausbeute an Diarylen |
|---|---|---|
| p-$BrC_6H_4NH_2$ | 100 % | 60% Benzidin |
| p-$BrC_6H_4N(CH_3)_2$ | 100 % | 60% Tetramethylbenzidin |
| p-$BrC_6H_4CH_3$ | 99,5% | 66% p,p′-Ditolyl |
| p-$BrC_6H_4COOH$ | 100 % | 40% Diphenyl-p,p′-dicarbonsäure |
| p-$BrC_6H_4OCH_3$ | 100 % | 35% p,p′-Dianisol |
| p-$BrC_6H_4OH$ | 97 % | 13,4% p,p′-Diphenol |
| p-$ClC_6H_4NH_2$ | 95 % | 46,7% Benzidin |
| m-$BrC_6H_4NH_2$ | 100 % | 54% m,m′-Diaminodiphenyl |
| m-$BrC_6H_4COOH$ | 100 % | 56,5% Diphenyl-m,m′-dicarbonsäure |
| m-$BrC_6H_4CH_3$ | 80 % | 51,6% m,m′-Ditolyl |
| m-$ClC_6H_4NH_2$ | 76 % | 47% m,m′-Diaminodiphenyl |
| o-$BrC_6H_4NH_2$ | 70 % | 20% o,o′-Diaminodiphenyl |
| o-$BrC_6H_4COOH$ | 98 % | 92,2% Benzoesäure |
| 2,4$Br_2C_6H_3OH$ | 100 % | 91% Phenol |

Die Ausbeuten an Diarylderivaten übersteigen die früher (l. c.) unter anderen Bedingungen erhaltenen erheblich, z. T. um das Mehrfache.

Der Tabelle ist ferner wieder zu entnehmen, daß Chlorderivate ihr Halogen schwerer abgeben und deshalb für die Gewinnung von Diarylen sich weniger eignen wie die entsprechenden Bromide. Hinsichtlich der Stellung der Substituenten zum Halogen läßt die Tabelle einen wesentlichen Unterschied zwischen den m- und p-Derivaten bezüglich des Grades der Arylverkettung nicht erkennen, dagegen sind die Orthoderivate erheblich schwerer hydrierbar und die Verknüpfung der Benzolkerne erfolgt nur in besonderen Fällen. Die Halogenabspaltung steigt mit erhöhter Zugabe von Hydrazin, dagegen in der Regel nicht die Arylverkettung. — Wie schon früher festgestellt wurde, liefert ein Gemisch von 2 Halogenbenzolen mit verschiedenen Substanzen auch gemischte Diarylderivate, es wird also a mit a, b mit b wie auch a mit b verknüpft [vgl. Ber. *62*, 2619 (1929)]. Bei der Hydrierung von kernhalogenierten Aldehyden und Ketonen ist in Gegenwart von Hydrazin natürlich mit der Bildung von Hydrazonen zu rechnen. Durchgeführt wurde die Hydrierung von

p-Bromacetophenon

1. ohne Hydrazin:

3 g p-Bromacetophenon
150 ccm methylalkoholisches KOH (5%ig)
3 g Katalysator (mit 1% Pd)
1½ Stunden bei Siedetemperatur.

Ergebnis: 0,6 g Rohprodukt aus dem Filtrat vom Katalysator mit Wasser gefällt, lieferten 0,2 g (= 10,5% der berechneten Menge) reines p-p-Diacetophenon (pp'-Diacetyldiphenyl) vom Schmp. 189°.

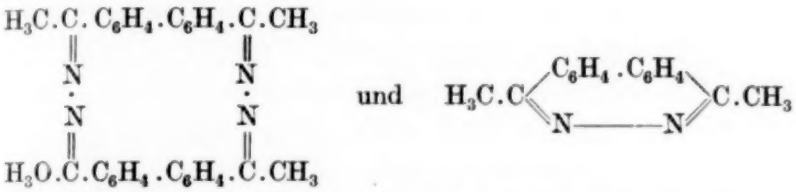
2. mit Hydrazin:

5 g p-Bromacetophenon
60 ccm 5%iges methylalkoholisches Kali
8 ccm Wasser
3 g Katalysator (½% Pd)
1 g Hydrazinhydrat
2 Stunden bei Siedetemperatur.

Halogenabspaltung 100%. Während der Hydrierung schieden sich aus der Reaktionsflüssigkeit gelbe Krystalle ab. Der Katalysator wurde nach Beendigung der Operation mit Alkohol ausgekocht. Beim Erkalten des Auszugs kamen zunächst die eben erwähnten gelben Krystalle zur Abscheidung, die sich bei 195—200° zersetzen. Beim Eindampfen des alkoholischen Filtrats blieb ein braunes Öl zurück, von dem ein Teil bei 70—155° abdestillierte, während eine gelbbraune Krystallmasse zurückblieb, aus der beim Umkrystallisieren aus Alkohol gelbe Drusen vom Schmp. 121° gewonnen wurden, die sich als das bereits von Curtius beschriebene Azin des Acetophenons $C_6H_5(.CH_3)C{=}N{-}N{=}C(.CH_3)C_6H_5$ erwiesen. Das abdestillierte Öl enthält das Hydrazon $C_6H_5.\underset{\cdot}{C}{=}N.NH_2$, denn es geht beim
$\quad\quad\quad

da es sich einerseits aus p,p'-Diacetophenon und Hydrazin synthetisieren, andererseits beim Erhitzen mit konz. Salzsäure zu Diacetophenon hydrolysieren läßt.

Analog dem Hydrazon (s. oben) spaltet das Dihydrazon beim Lagern der Substanz langsam Hydrazin ab und geht in ein Produkt über, das erst über 350° unter Zersetzung zu erweichen beginnt und das dem Dihydrazon entsprechende Azin sein dürfte. Für letzteres sind folgende Formeln in Betracht zu ziehen:



Eine Entscheidung ließ sich nicht treffen, da die Molekulargröße wegen der Unlöslichkeit der Substanz nicht festzustellen war.

Analyse des Dihydrazons (Schmp. 195°)

0,1659 g Subst.: 31,2 ccm N (24°, 740 mm).

$C_{16}H_{18}N_4$ Ber. N 21,1 Gef. N 21,0

Analyse des Azins (350°)

3,5 mg Subst.: 0,366 ccm N (20,5°, 741 mm).

$C_{16}H_{14}N_2$ Ber. N 11,97 Gef. N 11,86

Die Ausbeute an Hydrazon und Azin des Acetophenons betrug etwa 20%, die an Dihydrazon des Diacetophenons etwa 50% der berechneten Menge. Die Gegenwart des Hydrazins hat also auch hier gegenüber der Hydrierung ohne Hydrazin (mit nur 10% Diacetophenon) eine weitgehende Verknüpfung der Kerne herbeigeführt.

## Hydrierung von 3-Brompyridin

Darstellung nach Blau[1]): Man leitet über siedendes Pyridinsulfat einen Strom von Bromdampf und Kohlendioxyd. Das erhaltene Produkt gießt man in Wasser, filtriert und läßt Wasserdampf durch die Lösung, wobei 3-Brompyridin (35%) übergetrieben wird, während der Rückstand beim Sublimieren 30—40% 3,5-Dibrompyridin liefert.

[1]) Monatsh. Chem. **10**, 373 (1889).

5 g 3-Brompyridin
60 ccm 5%iges methylalkoholisches Kali mit 8 ccm Wasser
2,5 g Katalysator (½% Pd)
1 g Hydrazinhydrat
2 Stunden bei Siedetemperatur.

Die Halogenabspaltung war quantitativ.

Der Katalysator wurde heiß abfiltriert und nochmals mit Alkohol ausgekocht. Die vereinigten Filtrate wurden unter Verwendung eines Widmer-Aufsatzes eingeengt, wobei ein stark nach Pyridin riechendes Destillat überging, in dem durch Titration ein Gehalt von 0,7 g Pyridin festgestellt wurde. Der Rückstand von der Destillation wurde mit Äther aufgenommen und mit Ätzkali getrocknet; beim Verdunsten des Äthers blieb das entstandene 3,3-Dipyridyl als Öl zurück, das im Einklang mit den Angaben der Literatur nur schwer zum Krystallisieren zu bringen ist. Mit Hilfe des Pikrats (Schmp. 232°) ließ sich die Identität mit dem erwarteten 3,3-Dipyridyl feststellen.

β-Bromnaphthalin.

| | |
|---|---|
| 10 g β-Bromnaphthalin | $T$: 135° |
| 100 ccm 5%iges methylalkoholisches Kali | |
| 3 g Katalysator mit 1% Pd | $p$: 10 atü |
| 0,8 g Hydrazinhydrat | $Z$: 1½ Stunden |

Die vom Katalysator heiß abfiltrierte Flüssigkeit enthält Dinaphthyl und Naphthalin, welch letzteres mit Wasserdampf abgetrieben wird. Durch Auskochen des Katalysators mit Benzol wird noch ein erheblicher Anteil von Dinaphthyl gewonnen, das sich mit dem bereits bekannten β,β-Dinaphthyl identisch erwies.

Ergebnis: Je 50% an Naphthalin und β,β-Dinaphthalin. Beide krystallisieren in 4-seitigen Platten, von denen beim Dinaphthyl 2 gegenüberliegende Ecken abgeschnitten erscheinen.

α-Bromnaphthalin (Str.).

Nachdem bei der Hydrierung in siedendem Alkohol sich eine Bromabspaltung von nur 26% ergab, wurde der Versuch im Autoklaven wiederholt.

5 g α-Bromnaphthalin
100 ccm methylalkoholisches Kali (5%ig) — $T$: 140°
10 ccm Wasser — $p$: 10 atü
6 g Katalysator (mit ½% Pd) — $Z$: 1½ Stunden
2 g Hydrazinhydrat.

Die Halogenabspaltung war jetzt nahezu quantitativ (95%). Das entstandene Naphthalin wurde aus der Reaktionsflüssigkeit durch Wasserdampf abgetrieben und das im Rückstand verbliebene Dinaphthyl aus Ligroin-Alkohol, dann aus Alkohol umkrystallisiert; es wurde so in glänzenden, farblosen Blättchen vom Schmp. 154° gewonnen, identisch mit α,α-Dinaphthyl. Eine weitere Menge konnte dem Katalysator durch siedenden Alkohol entzogen werden. Gesamtausbeute an Dinaphthyl 13,8% der berechneten Menge, also erheblich niedriger wie bei der β,β-Verbindung.

### C. Verkettungen bei der katal. Hydrierung von aromatischen Dihalogenverbindungen

Mit Georg Mathauser

#### Versuche mit p-Dibrombenzol

Die früher beschriebene Hydrierung [Ber. **62**, 2612 (1929)] wurde unter Bedingungen eingeleitet, die — wie aus den einleitenden Darlegungen ersichtlich — für die Verkettung der Benzolkerne sehr ungünstig waren; neben geringen Mengen von Diphenyl und Terphenyl (1,4-Diphenylbenzol) konnte damals nur noch ein hochschmelzendes (325—330°), bromhaltiges Hydrierungsprodukt gewonnen werden, in dem ein nicht einheitliches Bromquaterphenyl vermutet wurde.

25 g p-Dibrombenzol
370 ccm 5%ige methylalkoholische Kalilauge
30 ccm Wasser
12 g Katalysator (mit ½% Pd)
4 g Hydrazinhydrat
5 Stunden bei 150° (12 atü).

Die Halogenabspaltung erwies sich als 100%ig.

Der Katalysator wurde heiß abfiltriert und mit siedendem

Alkohol nachgewaschen. Aus den vereinigten alkoholischen Lösungen kam beim Erkalten ein farbloses, krystallines Produkt zur Ausscheidung, das sich identisch erwies mit Terphenyl (1,4-Diphenylbenzol), während beim Einengen des alkoholischen Filtrats Diphenyl gewonnen wurde, das noch mit etwas Terphenyl vermengt war. Der Katalysator wurde zunächst mit Benzol, dann mit Xylol ausgekocht. Der benzolische Auszug enthielt im wesentlichen Terphenyl, während Xylol noch etwas Terphenyl, aber hauptsächlich Quaterphenyl (304°) aufgenommen hatte, welches durch Umkrystallisieren aus Benzol in reiner Form erhalten wurde.

Nachdem der wiederholt extrahierte Katalysator immer noch eine erhebliche Menge an organischem Material enthielt und das Aussieden mit anderen Lösungsmitteln (Mesitylen, Pyridin, Chinolin) einen durchgreifenden Erfolg nicht mehr hatte, führte schließlich die Beobachtung, daß das dem Katalysator anhaftende, unlösliche Produkt sublimierbar ist, zum Ziel. Der Katalysator wurde in einem Glasrohr mittels eines regulierbaren elektrischen Röhrenofens auf 290°, also bis wenig unterhalb des Schmelzpunktes des Quaterphenyls (320°), erhitzt und gleichzeitig dasRohr bis auf 20 mm mittels der Wasserstrahlpumpe evakuiert; diese Vorsicht beim Erhitzen war geboten, um ein Zusammenbacken der Katalysatormasse zu verhüten, die sich späterhin beim Sublimieren in höherer Temperatur ungünstig auswirkt. Nach 5 Stunden hatte sich, wenn Temperatur und Druck konstant geblieben, das Sublimat in dem kalten Teil des Rohres in scharf abgegrenzten Ringen an der Rohrwandung abgesetzt, und zwar waren 3 Regionen zu unterscheiden. Der dem Katalysator zunächst liegende Anteil — nur geringe Spuren — besaß höheren Schmelzpunkt, dann folgte als Hauptordnung Quaterphenyl und schließlich noch in geringer Menge Terphenyl. Nun wurde die Sublimation weitere 5 Stunden bei 350° fortgesetzt und neben wenig Terphenyl zu etwa gleichen Teilen Quaterphenyl und ein bei 360° schmelzender Körper gewonnen. In 3 weiteren Operationen wurde der Druck mittels Pfeifferscher Ölpumpe auf 0,1 mm herabgesetzt und die Temperatur je 8 Stunden bei 400°, dann bei 450° und schließlich bei 500° gehalten. Auf diese Weise wurden 3 Hauptfraktionen gewonnen, deren Schmelzpunkte unscharf bei 350°,

420° und 500° lagen. Da wegen der Schwerlöslichkeit dieser Substanzen Trennungen mittels Solvenzien nicht in Betracht kommen, mußte die weitere Reinigung durch fortgesetzte fraktionierte Sublimation in der oben angegebenen Weise vorgenommen werden. So gelang es, 3 Substanzen mit den Schmelzpunkten 395°, 475° und 545° zu isolieren. Der bei 475° schmelzende Körper kann nur das zuerst von Pummerer und Büttner[1]) aus Jodterphenyl dargestellte Sexiphenyl sein, während, aus den Schmelzpunkten zu schließen, in der bei 395° schmelzenden Substanz das Quinquiphenyl und in der höchstschmelzenden das Septiphenyl vorliegen dürfte. Aus Mangel an einem geeigneten Lösungsmittel (geprüft wurden Campher, Borneol, Dibrompinen, Acenaphthen und Chrysen) mußte leider auf die Bestimmung der Mol.-Gewichte verzichtet werden. Die folgende Tabelle

| | Schmp. | Ausbeute |
|---|---|---|
| Diphenyl | 70° | 21 % |
| p-Terphenyl | 210° | 14 % |
| p-Quaterphenyl | 320° | 10 % |
| p-Quinquiphenyl | 395° | 2 % |
| p-Sexiphenyl | 475° | 0,7% |
| p-Septiphenyl | 545° | 0,2% |

zeigt die vollständige, bei der katalytischen Hydrierung des p-Dibrombenzols entstehende Reihe von Benzolketten bis zu 7 Gliedern. Die zwischen Diphenyl, Terphenyl und Quaterphenyl sehr verschiedenen Schmelzpunktdifferenzen schwanken oberhalb des Quaterphenyls nur noch zwischen 70 und 80°, so daß hier ein Schluß auf die Molekulargröße aus dem Schmelzpunkt erlaubt erscheint. — Die in der Tabelle verzeichneten Ausbeuten beziehen sich auf die reinen Substanzen, deren Isolierung naturgemäß mit Verlusten verbunden ist. Bemerkenswert ist, daß die oben angeführte Trennungsmethode sich nur bei den p-Ketten anwenden ließ; die in Metastellung

[1]) Ber. **57**, 84 (1923). Die hier vorgeschlagene Nomenklatur der Arylketten haben wir übernommen, jedoch setzten wir, nachdem jetzt auch Ketten mit Verknüpfung in Metastellung vorliegen, zur Unterscheidung vor den betreffenden Namen p oder m, also p-Terphenyl und m-Terphenyl.

verknüpften Derivate sublimieren nicht, sondern destillieren im Vakuum.

### Hydrierung von m-Dibrombenzol[1])

1. *Im Autoklaven*

40 g m-Dibrombenzol
600 ccm methylalkoholisches Kali (5%ig)
60 ccm Wasser
20 g Katalysator (1% Pd)
7 g Hydrazinhydrat.

$T$: 140°
$p$: 10 atü
$Z$: 2½ Stunden

Der Katalysator wurde abgesaugt, mit kaltem Alkohol nachgewaschen, die gesamte alkoholische Flüssigkeit unter Benutzung eines Widmer-Aufsatzes zum größten Teil abdestilliert und der Rückstand der Wasserdampfdestillation unterworfen. Dabei ging Diphenyl über: 1,22 g = 9,46% von 12,89 g der theoretisch möglichen Menge an enthalogenisiertem Produkt. Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Anteil wurde mit Äther ausgeschüttelt, wobei ein dickflüssiges, gelbes Öl aufgenommen wurde (1,9 g), aus dem nach längerem Stehen farblose Nadeln krystallisierten, die durch Abpressen auf Ton von dem Öl befreit wurden, nachdem letzteres durch fraktioniertes Lösen sich nicht entfernen ließ. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurden flache Nadeln erhalten, die bei 85° schmolzen (0,7 g Reinprodukt). Die Substanz ist identisch mit dem bereits bekannten[2]) 1,3-Diphenylbenzol (m-Terphenyl). Eine Mikromol.-Gewichtsbestimmung nach Pregl ergab den entsprechenden Wert:

0,270 mg Subst. in 3,048 mg Campher. $\Delta = 15{,}0°$.

$C_{18}H_{14}$ Ber. M = 230 Gef. M = 236

Aus dem Katalysator wurde das Calciumcarbonat durch verdünnte Salzsäure herausgelöst, wobei gleichzeitig noch vorhandenes Kaliumbromid entfernt wurde. Der getrocknete Rückstand wog 8 g, wovon 200 mg auf Pd kommen, das erhaltene Hydrierungsprodukt beträgt demnach:

---

[1]) Aus m-Bromanilin, indem dies in bromwasserstoffsaurer Lösung diazotiert und die Diazoniumlösung in auf dem Wasserbad erwärmte Kupferbromidlösung eingetragen wurde. Ausbeute 65%.

[2]) Schmidt u. Schulz, Ann. Chem. **203**, 129 (1880).

7,8 g (8 g – 0,2 g Pd)
1,22 g Diphenyl
1,9 g Öl mit m-Terphenyl

10,92 g = 86% der berechneten Ausbeute (= 12,89 g)

an halogenfreiem Hydrierungsprodukt. Die nicht gefaßten 14% sind auf Rechnung von nebenher entstandenem Benzol zu setzen. Das Pd-haltige Hydrierungsprodukt (8 g) wurde nun mit verschiedenen Lösungsmitteln extrahiert, wobei folgende Rohprodukte erhalten wurden.

| | | | | | Menge |
|---|---|---|---|---|---|
| Mittels | Alkohol (2×80 ccm) | | nicht erstarrendes Öl | | 1,65 g |
| „ | Benzol bei 20° (2×50 ccm) | | Schmp. 125—170° | } | 5 g |
| „ | Benzol bei 50° (2×50 ccm) | | Schmp. 125—210° | } | |
| „ | Xylol | bei Siedetemp. | (3×25 ccm) | Schmp. 200—240° | 0,15 g |
| „ | Mesitylen | „ „ | (3×25 ccm) | „ 215—238° | 0,10 g |
| „ | Pyridin | „ „ | | „ 230—250° | 0,18 g |
| „ | Nitrobenzol | „ „ | | „ 265—280° | 0,40 g |
| „ | Chinolin | „ „ | | „ 307—315° | 0,20 g |

Aus den Benzol- und Xylolauszügen ließen sich durch fraktioniertes Lösen und Krystallisieren aus Benzol–Alkohol, darauf durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Xylol–Alkohol, bis ein konstanter Schmelzpunkt erreicht war, die unten beschriebenen Benzolketten in reinem Zustand gewinnen. Die Körper zeigten sämtlich die Eigenschaft, wenige Grade vor dem Schmelzen zu erweichen; die Temperatur des beginnenden Erweichens ist zur Charakterisierung beigefügt. Die Kohlenwasserstoffe aus den Benzol- und Xylolauszügen sind mehr oder weniger leicht löslich in siedendem Xylol, sehr schwer in Alkohol.

1. m-Noniphenyl. Farblose Nadeln aus Xylol–Alkohol. Schmp. 166° (erweicht bei 163°).

Molekulargewichtsbestimmung:

0,409 mg Subst. in 5,117 mg Campher. $\Delta = 4{,}75°$.

$C_{54}H_{38}$ Ber. M = 686 Gef. M = 673.

2. m-Deciphenyl. Farblose Nadeln aus Xylol–Alkohol. Schmp. 184° (erweicht bei 180°).

8,85 mg Subst. in 89,6 mg Borneol. $\Delta = 4{,}5°$.

$C_{60}H_{42}$ Ber. M = 762 Gef. M = 777.

3. m-Undeciphenyl. Nadeln. Schmp. 202° (erweicht bei 195°).

0,239 mg Subst. in 2,955 mg Campher. $\Delta = 3{,}9°$.

$C_{66}H_{46}$ Ber. M = 838 Gef. M = 830.

4. m-Duodeciphenyl. Nadeln. Schmp. 223° (erweicht bei 214°).

0,566 mg Subst. in 5,700 mg Campher. $\Delta = 4{,}3°$.

$C_{72}H_{50}$ Ber. M = 914 Gef. M = 924.

5. m-Tredeciphenyl aus dem Mesitylenauszug. Nadeln aus Mesitylen. Schmp. 245° (erweicht bei 239°).

0,454 mg Subst. in 4,892 mg Campher. $\Delta = 3{,}65°$.

$C_{78}H_{54}$ Ber. M = 990 Gef. M = 1017.

Da der Pyridin- und Nitrobenzolauszug durch kolloid gelöstes Palladium grau gefärbt, das Palladium auch durch Umkrystallisieren nicht zu entfernen war, wurden die Produkte im Soxhletapparat mit Chloroform ausgezogen wobei das Palladium restlos im Rückstand blieb. Der Chloroformauszug konnte nun durch wiederholtes Auskochen mit Xylol in einen löslichen und einen unlöslichen Anteil geschieden werden. Beide Teile ließen sich jetzt auch aus o-Dichlorbenzol umkrystallisieren.

6. Der in Xylol lösliche Teil schmolz zunächst bei 276°; beim Umkrystallisieren aus Dichlorbenzol sank der Schmelzpunkt etwas und blieb bei 270—271° (erw. 269°) konstant. Schwach gelbliche, vierseitige Täfelchen mit abgestumpften Ecken. Die Mol.-Gewichtsbestimmung ließ sich wegen der Schwerlöslichkeit des Körpers nicht ganz einwandfrei ausführen; erst bei der 25-fachen Menge Campher war einigermaßen Lösung zu erreichen, immerhin deutet der gefundene Wert auf m-Quatuordeciphenyl hin.

0,205 mg Subst. in 5,297 mg Campher. $\Delta = 1{,}4°$.

$C_{84}H_{58}$ Ber. M = 1066 Gef. M = 1106.

7. Der in Xylol unlösliche Anteil war halogenhaltig; nach wiederholtem Umkrystallisieren aus o-Dichlorbenzol wurde der Schmelzpunkt konstant bei 292° (erw. 290°) gefunden. Das Molekulargewicht ließ sich nicht bestimmen, da kein Solvens

mit genügendem Lösungsvermögen aufzufinden war. Dem Schmelzpunkt nach dürfte die Verbindung eine Kette mit 15 Benzolkernen enthalten, also dem m-Quindeciphenyl $C_{90}H_{62}$ entsprechen.

8. Der Chinolinauszug lieferte ein graues, halogenhaltiges, feinpulveriges Produkt, das auch durch wiederholtes Umlösen aus Chinolin wie aus o-Dichlorbenzol von anhaftenden Spuren Palladium nicht zu befreien war. Schließlich wurde aus Dichlorbenzol ein Körper mit dem konstanten Schmp. 321° erhalten, der wahrscheinlich dem Sedeciphenyl $C_{96}H_{66}$ entspricht. Infolge der Schwerlöslichkeit mußte auch hier auf die Bestimmung des Mol.-Gewichts verzichtet werden.

2. *Hydrierung bei Siedetemperatur des Alkohols am Rückflußkühler*

Zunächst wurde m-Dijodbenzol zu hydrieren versucht, da bei diesem die höchste Ausbeute an Benzolketten zu erwarten war. Der Versuch wurde wieder in methylalkoholischem Kali in Gegenwart von reichlich Katalysator und Hydrazin unternommen, dabei zeigte sich jedoch, daß das palladinierte Calciumcarbonat in der siedenden Flüssigkeit nicht die normale schwarzgraue Farbe annahm, sondern braun wurde und nach 2-stündigem Kochen der größte Teil des Dijodbenzols noch nicht angegriffen war. Nach weiterem 4-stündigem Sieden hellte sich die Farbe des Katalysators auf, während die Flüssigkeit nun dunkelrot erschien und Palladium mit in Lösung gegangen war. Das Hydrierungsprodukt war mit gefärbten Produkten so stark verunreinigt, daß auf dessen weitere Verarbeitung verzichtet wurde, jedoch konnten wir feststellen, daß der braune unwirksame Katalysator das Halogenid zum Teil adsorbiert hatte. Behandelt man nämlich das mit Alkohol und Chloroform gewaschene Produkt mit Salzsäure, so wird nur das Calciumcarbonat herausgelöst, während der Rückstand Palladium und jodhaltige organische Substanz enthielt. Nach diesem Mißerfolg wurde die Hydrierung von m-Dibrombenzol in siedendem Alkohol verfolgt; hier wirkte der Katalysator wieder in normaler Weise. Um einer restlosen Eliminierung des Halogens sicher zu sein, wurde Katalysator und Hydrazin in größerer Menge angewandt wie beim Versuch im Autoklaven.

23 g m-Dibrombenzol
500 ccm methylalkoholisches Kali (5%ig)
9 g Katalysator (mit 1% Pd)
7 g Hydrazinhydrat.

Die Flüssigkeit blieb 2 Stunden im Sieden, wobei von Zeit zu Zeit noch etwas Katalysator und Hydrazin eingetragen wurde. Beim Einengen der vom Katalysator abfiltrierten Lösung kam neben Kaliumbromid zunächst ein farbloses Pulver zur Abscheidung, das nach dem Abkühlen der Flüssigkeit abfiltriert wurde. Es bestand aus erstarrten Öltröpfchen, die gegen 55° schmolzen; ein Rest des gleichen Produktes wurde dem Katalysator durch siedenden Alkohol und durch Äther entzogen. Beim weiteren Abdestillieren der Reaktionsflüssigkeit bis auf etwa 200 ccm fiel ein zähflüssiges, farbloses Öl aus, während in der Lösung vorwiegend Diphenyl verblieb. Da es nicht gelang, die öligen, bzw. in Tröpfchen erstarrten Produkte in krystallinen Zustand überzuführen, wurde die Gesamtmenge (3,4 g) nach nochmaligem Umfällen aus Alkohol im Trockenschrank längere Zeit auf 140° erhitzt, um flüchtige Bestandteile (insbesondere Diphenyl) zu entfernen. Die beim Erkalten glasig erstarrende, halogenfreie Masse schmolz nunmehr gegen 80°; sie wurde in Äther aufgenommen und die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Alkohol versetzt. Beim Verdunsten des Äthers zeigten sich nach einigen Tagen auf dem wieder ausgeschiedenen Öl Ansätze zur Krystallisation und beim völligen Verdunsten des Lösungsmittels blühten reichlich farblose Krystalldrusen aus der zähflüssigen Masse aus. Nachdem die Krystallbildung nach Verlauf von einigen Wochen beendet schien, wurden die Drusen mechanisch abgetrennt; sie ließen sich aus Äther–Alkohol gut krystallisieren und bildeten nach wiederholtem Umkrystallisieren Nadeln vom Schmp. 112°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Äther, auch löslich in Petroläther, erheblich schwerer in Alkohol.

0,405 mg Subst. in 3,676 mg Campher. $\Delta = 10{,}3°$.

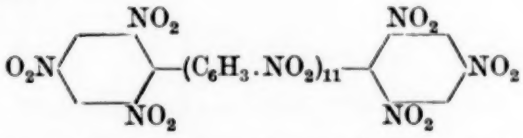
$C_{30}H_{22}$ Ber. M = 382 Gef. M = 372.

Es liegt demnach m-Quinquiphenyl vor.

Die schwer löslichen, hochmolekularen Polybenzole hafteten wieder der Katalysatormasse an, die fraktioniert mit Chloroform extrahiert wurde. Es waren vorwiegend die Ketten mit 11—14 Kernen vorhanden, die aber zum Teil noch Brom enthielten; zweifellos handelt es sich dabei um eine Beimengung von hochmolekularen Bromderivaten, die sich durch Umkrystallisieren nicht entfernen ließen. Bei den wiederholten Hydrierungen des m-Dibrombenzols mit wechselnden Mengen Katalysator und Hydrazin ließ sich feststellen, daß bei energisch einsetzender Wasserstoffentbindung und starker Katalysatorwirkung, d. h. in Gegenwart von großen Mengen Hydrazin und Katalysator, die Ausbeute an den langen Benzolketten mehr und mehr zurückgeht zugunsten der Bildung von Benzol und den Ketten bis zu 5 Gliedern, ein Befund, der mit der eingangs entwickelten Anschauung über die Vorgänge bei der katalytischen Hydrierung mittels Palladium in Einklang steht.

### Nitrierung des m-Tredeciphenyls

Nach einigen Versuchen scheinen bei Substitutionsreaktionen sämtliche Glieder der Kette beteiligt zu werden. Da das Tredeciphenyl weder in Eisessig noch in konz. Schwefelsäure entsprechend löslich, wurde es in der 10-fachen Gewichtsmenge rauchender Salpetersäure 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und das Nitrierungsprodukt nach einiger Zeit mit Wasser gefällt. Die erhaltenen gelben Flocken waren nur in Pyridin und Nitrobenzol löslich, aber nicht krystallin zu gewinnen. Der nach Möglichkeit gereinigte Körper schmolz bei 185° unter Aufblähen. Nach einer Stickstoffbestimmung treffen auf die 13 Benzolkerne 17 Nitrogruppen. Bei der Annahme, daß die höhere Nitrierung an den Endgliedern der Kette erfolgt, wäre die Formel




in Betracht zu ziehen; diese Formulierung sei natürlich mit Vorbehalt gegeben.

3,8 mg Subst. 4,66 ccm N (25°, 745 mm).

$C_{78}H_{37}O_{34}N_{17}$ Ber. N 13,56 Gef. N 13,50

### Chlorierung von m-Tredeciphenyl

0,2 g des Kohlenwasserstoffs wurden in 25 ccm Chloroform gelöst und etwas Eisenchlorid zugegeben. Dann wurde getrocknetes Chlor mit $CO_2$ eingeleitet, 6 Stunden zum Sieden erhitzt, filtriert und die Lösung zur Verdunstung gebracht. Es blieb eine mikrokrystalline gelbliche Substanz zurück, die bei 152° zu erweichen begann und bei 156° geschmolzen war. Wegen der Schwerlöslichkeit des Produktes wurde die Halogenbestimmung nicht nach der katalytischen Methode, sondern nach Carius vorgenommen.

0,053 g Subst.: 0,0685 g AgCl.

$C_{78}H_{11}Cl_{13}$ Ber. Cl 32,06 Gef. Cl 31.98,

Es kommt also auf je 1 Benzol 1 Chlor.

### Hydrierung von o-Dibrombenzol

5 g o-Dibrombenzol
100 ccm 5%iges methylalkoholisches Kali
5 g Katalysator (1% Pd)
5 g Hydrazinhydrat

1 Stunde am Rückflußkühler. Der Katalysator wurde in 3 Portionen nach je 10 Minuten zugegeben und wegen der erschwerten Herausnahme des Halogens die erhöhte Menge Hydrazin angewandt.

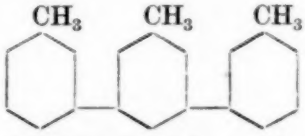
Die vom Katalysator abfiltrierte Flüssigkeit wurde bis auf etwa 30 ccm abdestilliert, wobei mit dem Alkohol das entstandene Benzol überging. Im Rückstand befand sich nur Diphenyl (etwa 8% der möglichen Menge), das mit Wasserdampf abgetrieben wurde; ein nicht flüchtiger grauer Rückstand konnte wegen der minimalen Menge nicht weiter untersucht werden.

8,2 g 3,5-Dibromtoluol
120 ccm 5%iges methylalkoholisches Kali
10 ccm Wasser
4 g Katalysator (½% Pd)
1,5 g Hydrazinhydrat

3 Stdn. im Autoklaven bei 145°. Halogenabspaltung 100%.

Das mit dem Waschalkohol vereinigte Filtrat vom Katalysator wurde unter Verwendung eines Widmer-Aufsatzes eingeengt und der Rückstand nach Zusatz von reichlich Ätzkali ausgeäthert. Der Auszug blieb noch einige Zeit über Ätzkali stehen und lieferte beim Abdestillieren des Äthers ein gelbes Öl, das beim Destillieren als Hauptfraktion Toluol lieferte. Da aus dem öligen Rückstand ein krystallines Produkt nicht zu bekommen war, wurde er mit Salpeter-Schwefelsäure nitriert, das Nitriergemisch in Wasser gegossen, das Reaktionsprodukt mit Wasser gewaschen und mit Alkohol ausgekocht; dabei ging der größte Teil in Lösung und kam beim Erkalten in gelben Krystallen zur Abscheidung, die nach dem Umkrystallisieren bei 220—225° schmolzen und identisch sind mit 4,4'-Dinitro-3,3'-ditolyl[1]).

Der Katalysator wurde erschöpfend mit Äther extrahiert und dabei ein Öl gewonnen, das bei 175—250°, der Hauptanteil bei 210—220° überdestillierte; aus letzterem kamen Krystalle zur Abscheidung, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol konstant bei 65° schmolzen. Der Körper erwies sich als m-Tritolyl.




12,2 mg Subst. in 153,8 mg Campher. $\Delta = 11{,}3°$.
$C_{21}H_{20}$ Ber. M = 272 Gef. M = 280.

Der ölige Rückstand ergab bei der Destillation i. V. eine Fraktion bis 250°, eine zweite bis 300°, die beide zu glasigen, gelben Massen erstarrten, die in Äther, Benzol und Chloroform löslich, aus denen aber einheitliche Produkte nicht zu isolieren waren. Eine Mol.-Gewichtsbestimmung der ersten Fraktion ergab $M = 420$, es dürfte also ein höheres Polytolyl vorliegen.

10 g 2,4-Dibromphenol
100 ccm 5%iges methylalkoholisches Kali
4 g Katalysator (1% Pd)
1,8 g Hydrazinhydrat.

1½ Stunden bei 140° im Rührautoklaven. Halogenspaltung 100%.

[1]) Ann. Chem. **352**, 119 (1907).

Das Filtrat vom Katalysator wurde eingeengt und nach Ansäuern mit Schwefelsäure der Wasserdampfdestillation unterworfen. Im Destillat befanden sich 3,4 g = *91*% der berechneten Menge Phenol, im Rückstand nur eine geringe Menge eines rotbraunen, schmierigen Produktes. — Das gleiche Resultat zeitigte die Hydrierung in siedendem Methylalkohol. Auch bei anderen Phenolen zeigte sich das gleiche Verhalten, während bei alkyliertem Phenol, dem Anisol, eine Verkettung allerdings nur von 2 Kernen erfolgte.

10 g 2,4-Dibromanisol
150 ccm 5%iges methylalkoholisches Kali
10 ccm Wasser
6 g Katalysator (½% Pd)
4 g Hydrazinhydrat.

2½ Stunden bei Siedetemperatur. Halogenabspaltung 100%.

Das Filtrat vom Katalysator wurde unter Verwendung der Widmer-Spirale eingeengt, dann mit reichlich Wasser versetzt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung blieb zur Entfernung des aufgenommenen Alkohols längere Zeit über Ätzkali stehen; beim Abdestillieren des Äthers hinterblieb das Hydrierungsprodukt als reichlich Anisol enthaltendes Öl. Das Anisol wurde durch Destillation entfernt (1,3 g). Der erstarrende Rückstand lieferte durch fraktioniertes Lösen und Krystallisieren mittels Alkohol 1,75 g p,p-Dianisol[1]) (Schmp. 175°) und als leichter löslicher Bestandteil 0,1 g o,o-Dianisol[2]) (Schmp. 155°). In Prozenten der möglichen Mengen sind demnach

31,7% Anisol
42,7% p,p'-Dianisol
2,4% o,o-Dianisol

entstanden. Das p,p-Dianisol wurde aus p-Bromanisol in etwas geringerer Ausbeute erhalten (s. oben).

Die folgenden Versuche mit 1,8-Dijod- und Dibromnaphthalin wurden unternommen in der Hoffnung, hier einen neuen Weg zum Perylen zu finden.

---

[1]) Chem. Zentralbl. **1929**, I, 725.
[2]) Beilst. **6**, 989.

6,2 g 1,8-Dijodnaphthalin
300 ccm 5%ige methylalkoholische Kalilauge
4 g Katalysator (½% Pd)
4 g Hydrazinhydrat
4 Stunden bei Siedetemperatur.

Die Schwerlöslichkeit des Dijodnaphthalins bedingte die Verwendung einer erheblich größeren Menge Lösungsmittel, die aber, wie schon frühere Versuche ergeben hatten, keinen oder nur unbedeutenden Einfluß auf den Verlauf der Hydrierung ausübt. Zu Beginn des Versuchs war die Flüssigkeit hellbraun, wurde dann schmutzig grün und war zum Schluß rotbraun und zeigte blaue Fluorescenz. Ferner war nach Verlauf von etwa 2 Stunden der Katalysator nicht mehr grauschwarz, sondern fast farblos geworden, indem das Palladium vom Träger abgelöst und von der Flüssigkeit aufgenommen worden war. Bei einer erneuten Zugabe von etwas Katalysator und Hydrazinhydrat behielt der reduzierte Katalysator seine normale Farbe bei. Die alkalisch alkoholische Flüssigkeit wurde nach Entfernung des Katalysators eingeengt und der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei eine minimale Menge eines an der Luft sich schnell braun färbenden Öls überging, das nicht weiter untersucht wurde, auch aus der im Destillationskolben zurückgebliebenen Flüssigkeit hatte sich etwas Öl abgeschieden, das seiner geringen Menge wegen ebenfalls nicht weiter untersucht werden konnte, dagegen wurde aus der alkalischen Lösung beim Ansäuern mit Salzsäure ein schwarzes, öliges Produkt gefällt, das neben reichlich organischer Substanz Palladium, nicht aber Halogen oder Stickstoff enthielt. Möglicherweise liegt hier eine der einleitend angenommenen Organopalladiumverbindungen vor, andererseits könnte auch das Metall kolloid in Lösung gegangen sein, indem die organ. Substanz als Schutzkolloid fungierte. Anders verhielt sich die entsprechende Dibromverbindung:

7,1 g 1,8-Dibromnaphthalin
100 ccm 5%iges methylalkoholisches Kali
10 ccm Wasser
4 g Katalysator (½% Pd)
3 g Hydrazinhydrat
2½ Stunden bei Siedetemperatur, Halogenabspaltung 80%.

Der Katalysator wurde heiß abfiltriert, noch zweimal mit Alkohol ausgekocht und die vereinigten alkoholischen Lösungen nach dem Einengen im Dampfstrom destilliert. Dem Destillat ließ sich mit Äther ein gelbes Öl entziehen, das in 2 Fraktionen aufgefangen wurde:

1. 130—180°
2. 180—210°.

Aus der alkoholischen Lösung der 1. Fraktion fiel Naphthalin an, während die Mutterlauge Tetralin enthielt. Die 2. Fraktion bestand im wesentlichen aus Dihydronaphthalin (Sdp. 210°) neben etwas Tetralin. Die Destillation des öligen Hydrierungsproduktes mußte wegen beginnender Zersetzung bei 210° abgebrochen werden; die Bemühungen aus dem Öl mittels Lösungsmittel einheitliche Körper zu gewinnen, schlugen fehl. Der nicht flüchtige Rückstand von der Wasserdampfdestillation löste sich in Benzol und Chloroform; die intensive Fluorescens dieser Lösungen deutete auf die Gegenwart von Perylen hin, das jedoch wegen der geringen Menge in Substanz nicht zu fassen war. Die Lösungen lieferten nur dickflüssiges Öl, das noch Halogenreaktion gab.

10 g 1,6-Dibrom-$\beta$-naphthol
100 ccm 5%iges methylalkoholisches Kali
3 g Katalysator (1% Pd)
1,2 g Hydrazinhydrat.

$1^1/_2$ Stunde bei 140° im Rührautoklaven. Halogenentspaltung 100%.

Die vom Katalysator befreite und eingeengte Reaktionsflüssigkeit wurde angesäuert und ausgeäthert, dann der Äther nach Trocknen abdestilliert und der Rückstand der fraktionierten Destillation i. V. (15 mm) unterworfen. Als 1. Fraktion ging $\beta$-Naphthol über, dann folgte bei 180° ein rötliches Krystallisat; der Rückstand bildete ein harzig erstarrendes, schwarzrotes Öl (etwa 1 g), das sich oberhalb 300° wieder verflüssigte und von keinem Lösungsmittel aufgenommen wurde. Vermutlich liegt hier ein durch Verkettung von mehreren Naphtholen entstandenes Produkt vor. Die krystallin erstarrende 2. Fraktion wurde durch Digerieren mit Alkohol von beigemengtem $\beta$-Naphthol befreit und erwies sich nach mehrmaligem Um-

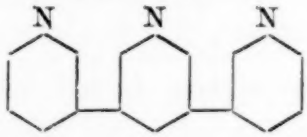
krystallisieren als 2,2′-Dioxy-1,1′-dinaphthyl vom Schmp. 212°. Ausbeute des gereinigten Produktes 0,1 g.

Hydrierung von 3,5-Dibrompyridin.

25 g Dibrompyridin
300 ccm 5%iges methylalkoholisches Kali
30 ccm Wasser
12 g Katalysator (½% Pd)
5 g Hydrazinhydrat.

3½ Stunden bei 145° im Rührautoklaven. Halogenabspaltung quantitativ.

Der Katalysator wird heiß abfiltriert, wiederholt mit Methanol ausgekocht und die vereinigten alkoholischen Flüssigkeiten unter Benutzung eines Widmeraufsatzes eingeengt, wobei zurückgebildetes Pyridin zum Teil mit übergeht. Der Rückstand wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen; das entstandene 3,3′-Dipyridyl erwies sich als ziemlich schwer flüchtig, so daß im Rückstand noch ein gewisser Anteil verblieb; es wurde aus dem Destillat als Pikrat isoliert und als solches identifiziert (gelbes, mikrokrystallines Salz, Schmp. 232°). Aus dem Rückstand von der Wasserdampfdestillation hatte sich ein braunes, flockiges Produkt abgeschieden, das von noch beigemengtem Dipyridyl mit heißem Wasser befreit werden konnte; es ist in Pyridin und o-Dichlorbenzol bei Siedetemperatur löslich und wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus o-Dichlorbenzol als eine bei 249—251° schmelzende, schwach braungraue Substanz in einer Ausbeute von 1,5 g erhalten, in der Terpyridyl (β,β-Dipyridylpyridin)




vorliegen dürfte.

5,16 mg Subst. 0,82 ccm N (19°, 740 mm).

$C_{15}H_{11}N_3$ Ber. N 18,03 Gef. N 18,09

10,6 mg Subst.: in 0,172 g Borneol. $\Delta = 9{,}45°$.

Ber. M = 233 Gef. M = 232

Der Katalysator gab bei zweimaligem Auskochen mit je 100 ccm Chloroform noch eine geruchlose, braune Masse ab,

die von siedendem o-Dichlorbenzol aufgenommen wurde bis auf einen geringen Rückstand, der bei 300—330° schmolz, wegen seiner Schwerlöslichkeit aber nicht weiter zu reinigen war. Der beim Erkalten der Lösung anfallende Körper zeigte nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Dichlorbenzol, in dem er erheblich schwerer löslich ist als das Terpyridyl, den konstanten Schmp. 290°, während die Mutterlaugen noch etwas Terpyridyl enthielten.

Leider mußten wir auf die Bestimmung des Mol.-Gew. verzichten, da kein geeignetes Lösungsmittel aufzufinden war. Auch die Hoffnung, mit Hilfe eines Salzes Aufklärung zu bekommen, schlug fehl. Das salzsaure Salz ließ sich erhalten, indem man die Base in konz. Salzsäure löste und das Salz durch Zugabe von Alkohol ausfällte. Der zunächst flockige Niederschlag wurde beim Erwärmen der Flüssigkeit gut filtrierbar. Das im Exsiccator getrocknete Produkt wies einen Chlorgehalt von 3,9% auf; der Wert ist aber nicht zuverlässig, da sich späterhin zeigte, daß das Salz beim Lagern Säure verliert.

Beständiger erwies sich das Perchlorat, das aus der salzsauren Lösung der Base durch Perchlorsäure als farbloser, mikrokrystalliner Niederschlag gefällt wird.

5,87 mg Subst.: 0,414 ccm N (18°, 738 mm).

$C_{20}H_{14}N_4(HClO_4)_4$ Ber. N 7,86 Gef. N 8,03

Da auf jeden Pyridinkern 1 Mol. Säure trifft, bringt das Salz keine Aufklärung über die Molekulargröße der Base; man bleibt deshalb einstweilen in der Beurteilung auf die Schmelzpunktdifferenz angewiesen, die für Quaterpyridyl spricht.

In folgender Tabelle seien die aus dem Dibrompyridin gewonnenen Hydrierungsprodukte mit Schmelzpunkten und Ausbeute zusammengestellt:

| | Schmp. | Ausbeute |
|---|---|---|
| Dipyridyl | 68° | 30% |
| Terpyridyl | 249—251° | 18% |
| Quaterpyridyl (?) | 290° | 5% |
| Quinquipyridyl (?) | 330° | 2% |

Hydrierung des symm. Tribrombenzols.

26 g Tribrombenzol
300 ccm 8%iges methylalkoholisches Kali
20 ccm Wasser
10 g Katalysator (1% Pd)
8 g Hydrazinhydrat.

3 Stunden bei 145° im Autoklaven. Halogenabspaltung 100%. Da das entbromierte Produkt nur $^1/_4$ des Gewichts vom angewandten Bromid betragen kann, wurde noch zweimal eine gleiche Menge Tribrombenzol hydriert.

Das Filtrat vom Katalysator wurde mit dem Waschalkohol vereinigt und unter Verwendung des Widmeraufsatzes eingeengt, wobei ein Teil des entstandenen Benzols mit überging. Der Rückstand wurde mit Wasserdampf behandelt, der außer dem restlichen Benzol (11%) Diphenyl abtrieb; dann kam überhitzter Wasserdampf zur Verwendung, der ein Destillat mit Terphenyl lieferte. Dem nunmehr bleibenden, nicht flüchtigen Rückstand konnte mit Äther ein Öl entzogen werden, aus dessen alkoholischer Lösung beim Verdunsten zunächst dickflüssige Öle anfielen, aus denen kein Krystallisat zu gewinnen war; aus den letzten Mutterlaugen krystallisierte noch etwas Terphenyl aus. Die Katalysatormasse enthielt den größten Teil des Hydrierungsproduktes, das ihr folgendermaßen entzogen wurde:

| | Erhaltene Menge |
|---|---|
| 1. Mit siedendem Alkohol (4×60 ccm) ..... | 2 g |
| 2. Mit Benzol bei 20° (2×60 ccm) / Mit siedendem Benzol (5×60 ccm) ..... | 15 g |
| 3. Mit siedendem Xylol (2×60 ccm) ..... | 3 g |
| 4. Mit siedendem Mesitylen (100 ccm) ..... | sehr gering |
| 5. Mit siedendem Dekalin (100 ccm) ..... | sehr gering |

Im ganzen wurden 89% verkettetes Material genommen. — Die alkoholischen Auszüge enthielten Öle, aus denen erstarrende Anteile nicht zu isolieren waren. Auch der Auszug mit kaltem Benzol ergab ein nicht erstarrendes Öl; als dieses jedoch mit Eisessig ausgekocht und der Rückstand mit Xylol aufgenommen wurde, kam aus dieser Lösung ein mikrokrystallines Produkt zur Abscheidung, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Xylol schließlich in farblosen Drusen krystallisierte; es beginnt bei 235° zu erweichen und schmilzt bei 241°.

9,3 mg Subst. in 96,3 mg Borneol ($K = 36$). $\Delta = 1{,}5^0$.
Gef. M = 2300 (entsprechend etwa 30 Benzolkernen)

Aus den Auszügen mit siedendem Benzol und Xylol erhielten wir Öle; deren Lösungen in Xylol lieferten feine Krystalldrusen, aus denen durch fraktioniertes Lösen und Krystallisieren schließlich folgende Körper mit konstanten Schmelzpunkten gewonnen werden konnten.

I. Schmp. 235—241°, identisch mit den oben beschriebenen.
II. Schmp. 259—261°.
III. Schmp. 280—285°.

Molekulargewichte:

II. 3,6 mg Subst. in 46,5 mg Borneol. $\Delta = 2{,}2^0$.
Gef. M = 1252 (entsprechend etwa 16 Benzolkernen)
III. 7,9 mg Subst. in 68,3 mg Borneol. $\Delta = 2{,}5^0$.
Gef. M = 1650 (entsprechend etwa 22 Benzolkernen)

Beim fraktionierten Lösen von II und III blieben zunächst kleine, nahezu unlösliche Partikel zurück, die gegen 330° schmolzen; das gleiche Produkt enthielten auch die Auszüge des Katalysators mit Mesitylen und Dekalin, ebenfalls in minimaler Menge. Bei I, II und III dürfte es sich um Kohlenwasserstoffe mit verschieden verzweigten Benzolketten handeln.

## D. Dihalogenverbindungen mit Halogen in verschiedenen Kernen

Bearbeitet von Franz Strätz und Konrad Zitzmann

### 1. 4,4′-Dibromdiphenylmethan

Da bei Siedetemperatur des Alkohols nur eine unvollkommene Eliminierung des Broms zu erzielen war, wurde die Hydrierung bei 140° im Rührautoklaven, und zwar mit dem gewünschten Erfolg ausgeführt.

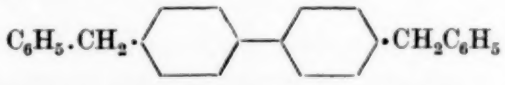
10 g Dibromdiphenylmethan
200 ccm Methanol mit 10 g NaOH
10 g Katalysator ($^1/_2$% Pd)
0,8 g Hydrazinhydrat.

Reaktionsdauer $2^1/_2$ Stunden. Bromabspaltung quantitativ.

Das Filtrat vom Katalysator wurde mit dem Waschwasser vom Katalysator, der zur Entfernung anhaftenden Natriumbromids mit heißem Wasser digeriert wurde, vereinigt und auf

500 ccm mit Wasser aufgefüllt, das dabei ausfallende Produkt entfernt und das Bromid volumetrisch bestimmt. Die wäßrig-alkoholische Flüssigkeit ergab beim Ausäthern 2 g Diphenylmethan. Der mittels siedendem Alkohol aus dem Katalysator gewonnene Auszug liefert beim Verdünnen mit Wasser ein flockiges Produkt, das sich identisch erwies mit dem aus der Reduktionsflüssigkeit durch Wasser ausgefällten; es wurde wiederholt aus Methanol, in dem es schwer löslich, umkrystallisiert und so in farblosen Blättchen erhalten, die bei 114—115° zu einem farblosen Öl schmolzen. Leicht löslich in Benzol, kaum in Petroläther.

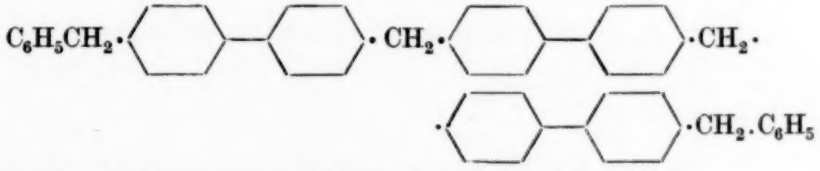
Es liegt Bis-diphenylmethan (4,4'-Dibenzyl-diphenyl) vor. Ausbeute 0,8 g.



5,60 mg Subst. in 71,59 mg Borneol. $\Delta = 8{,}9°$.

Ber. M = 334 Gef. M = 313

Der Auszug des Katalysators mit heißem Benzol scheidet zunächst einen farblosen, mikrokrystallinen Körper ab, der nach wiederholtem Umkrystallisieren bei langsamem Abkühlen seiner benzolischen Lösung in Blättchen auskrystallisiert, die bei 239 bis 240° schmelzen. Sublimiert nicht; die Schmelze erstarrt krystallin. Schwer löslich in siedendem Benzol, fast unlöslich in Alkohol. Ausbeute 0,7 g. Nach der Mol.-Gew.-Bestimmung haben wir es mit einer Verbindung zu tun, in der die Kerne von 4 Mol. Diphenylmethan miteinander verknüpft sind:



sie sei als p-Quater-diphenylmethan bezeichnet.

4,78 mg Subst. in 50,73 mg Borneol. $\Delta = 5{,}2°$.

Ber. M = 666 Gef. M = 645

In den Mutterlaugen von Quater-diphenylmethan befindet sich das Ter-diphenylmethan, das mit Alkohol zur Abscheidung gebracht wird. Man krystallisiert es zunächst aus Benzol–Alkohol um; aus Benzol–Petroläther gewinnt man darauf

farblose, derbe Kryställchen, die bei 175° zu sintern beginnen und bei 179—180° schmelzen. Leicht löslich in siedendem Benzol, sehr schwer in Alkohol und Petroläther. Ausbeute 0,7 g.

9,98 mg Subst. in 94,59 mg Borneol. $\Delta = 7{,}8°$.

Ber. M = 500 Gef. M = 482

Schließlich konnte dem Katalysator durch siedendes Xylol und o-Dichlorbenzol noch ein weiteres Hydrierungsprodukt entzogen werden, das mittels o-Dichlorbenzol zu reinigen und in Krystallkrusten zu erhalten war, die unterm Mikroskop als Haufwerke derber Kryställchen sich zu erkennen gaben. Es lieferte bei 272—275° eine trübe Schmelze, die bei 280° sich klärt. Das Mol.-Gew. ließ sich wegen der Schwerlöslichkeit nicht feststellen. Wahrscheinlich haben wir nach dem Verhalten des Körpers hier das Quinquidiphenylmethan in der Hand, das noch etwas Quater-diphenylmethan enthält, da die Schmelzpunktsdifferenz (vgl. die Tabelle) zu gering erscheint. — Aus den Dichlorbenzol-Mutterlaugen wurde durch Alkohol noch etwas Quater-diphenylmethan gefällt.

| | M ber. | M gef. | Schmp. | Differenz |
|---|---|---|---|---|
| Diphenylmethan ..... | 168 | — | 26° | 89° |
| Bis-diphenylmethan ..... | 334 | 313 | 115° | 65° |
| Ter-diphenylmethan ..... | 500 | 482 | 180° | 60° |
| Quater-diphenylmethan ..... | 666 | 645 | 240° | 40° |
| Quinqui-diphenylmethan (?) | — | — | 280° | |

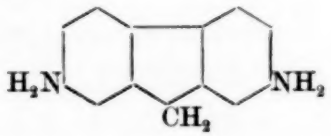
## 2. 2,2'-Dibromdiphenylmethan

2 g Dibromdiphenylmethan wurden in 60 ccm methylalkoholischem Kali (5%ig) aufgenommen, 2 g Katalysator (mit 1% Pd) und 3 g Hydrazinhydrat hinzugegeben. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wurde noch 1 g Katalysator und einige Tropfen Hydrazin eingetragen und weitere $^3/_4$ Stunden gekocht. Der Katalysator wurde mit heißem Alkohol ausgewaschen und die vereinigten alkoholischen Lösungen mit reichlich Wasser versetzt; das dabei ausfallende Öl erstarrte nach einiger Zeit teilweise krystallin und konnte durch Absaugen auf der Nutsche von dem größeren Teil des anhaf-

tenden Öls (Diphenylmethan) befreit werden. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol erhielten wir so Fluoren in einer Ausbeute von 18% der berechneten Menge; es krystallisierte in farblosen Blättchen vom Schmp. 114°, und seine Identität mit Fluoren konnte außerdem durch Oxydation (mittels Bichromat in Eisessig) zu gelbem Fluorenon vom Schmp. 83° sichergestellt werden. — Hydrazin wurde bei dem vorliegenden Versuch wegen der Orthosubstitution des Halogens in größerer Menge verwendet; allerdings muß, wie eingangs ausgeführt, der Verkettungsvorgang durch die reichliche Zuführung von Wasserstoff quantitativ ungünstig beeinflußt werden, wie dies hier in der geringen Ausbeute an Fluoren zum Ausdruck kommt.

### 3. 2,2′-Dibrom-5,5′-diamino-diphenyl-methan

3 g Substanz, 30 ccm Methanol mit 1,5 g KOH, 4 g Katalysator (mit 1% Pd) und 4 g Hydrazinhydrat wurden 2 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Das mit Wasser gefällte Hydrierungsprodukt, ein bräunliches Öl, wurde mit Äther aufgenommen und aus dieser Lösung der basische Bestandteil mit alkoholischer Salzsäure in Basen gefällt. Aus der wäßrigen Lösung des Hydrochlorids wurde durch Natriumsulfat das schwer lösliche Sulfat des Diaminofluorens




gefällt, dessen Menge nur 3,5% der theoretisch möglichen betrug. Die zugehörige Base wurde in Nädelchen vom Schmp. 164° erhalten, die sich an der Luft blau färben und somit als Diamino-Fluoren zu erkennen waren.

Das Filtrat vom Diaminofluorensulfat lieferte beim Aussalzen mit Natriumsulfat das in Wasser ziemlich leicht lösliche Sulfat des 5,5′-Diamino-diphenylmethans.

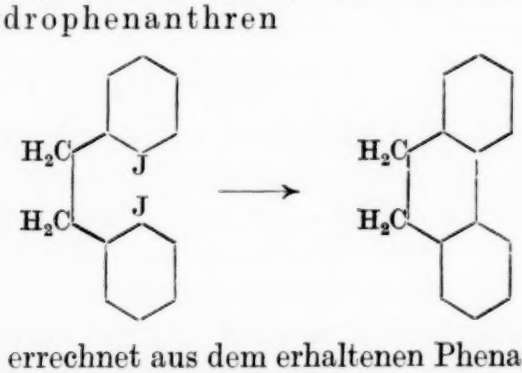
### 4. 2,2′-Dijoddibenzyl

2,1 g Dijoddibenzol wurden in 100 ccm 5%igem methylalkoholischem Kali gelöst und mit 3 g Katalysator (mit 1% Pd)

sowie 3 g Hydrazinhydrat 1 Stunde gekocht. Nachdem eine Probe ergeben, daß die Halogenabspaltung noch nicht beendet, wurde mit weiteren 2 g Katalysator und ebensoviel Hydrazinhydrat nochmals $1^1/_2$ Stunde zum Sieden erhitzt. Aus dem mit Wasser gefällten Hydrierungsprodukt, ein gelbes Öl, konnte mit Wasserdampf Dibenzyl (Diphenyläthan) abgetrieben werden, während der Rückstand bei der Oxydation mit Natriumbichromat und Schwefelsäure orangegelbes Phenanthrenchinon ergab, das, aus Eisessig umkrystallisiert, den bekannten Schmelzpunkt (200°) zeigte.

Ergebnis: Die Hydrierung führt zu

1. Dibenzyl mit etwa 30% der berechneten Ausbeute,
2. Dihydrophenanthren




dessen Menge, errechnet aus dem erhaltenen Phenanthrenchinon, ebenfalls 30% der theoretisch möglichen betrug.

### E. Hydrierung von Verbindungen mit aliphatisch gebundenen Halogenen

Bearbeitet von Hans Engelhardt und Franz Strätz

Nachdem einige Vorversuche ergeben hatten, daß die niederen Alphylhalogenide bei unserer Hydrierungsmethode vorwiegend in die entsprechenden Alkohole übergeführt werden, haben wir zunächst das Verhalten des

Benzylchlorid

näher verfolgt. W. Borsche und G. Heimbürger haben schon vor längerer Zeit[1]) festgestellt, daß dieses Halogenid in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Palladiumkolloid durch Zuleiten von Wasserstoff sein Halogen gegen Wasserstoff aus-

[1]) Ber. **48**, 452 u. 850 (1915).

tauscht, d. h. Toluol liefert. Anders gestaltet sich der Vorgang bei unserem Verfahren, das unter der Wirkung der alkoholischen Lauge von vornherein eine partielle Verseifung des Halogenids bedingt.

10 g Benzylchlorid
100 ccm Äthylalkohol
5 g KOH in 15 ccm Wasser
10 g Katalysator (mit $^1/_2$% Pd)
2 g Hydrazinhydrat.

1 Stunde bei Siedetemperatur.

Der Katalysator wurde heiß abfiltriert, mit heißem Alkohol nachgewaschen und das Filtrat mit etwa dem doppelten Volumen Wasser versetzt. Nachdem die Flüssigkeit längere Zeit gestanden, hatte sich Dibenzyl in den bekannten glänzenden Blättchen abgeschieden. Ausbeute 2,1 g = 29% der möglichen Menge. — Der wäßrig-alkoholischen Lösung wurde durch Äther ein Öl entzogen, aus dem ein krystallines Produkt nicht mehr zu gewinnen war; es enthält vermutlich Benzylalkohol bzw. Äthylbenzyläther, ließ sich aber durch fraktionierte Destillation nicht reinigen, da es schon unterhalb des Siedepunktes des Äthylbenzyläthers eine tiefer greifende Zersetzung unter Abspaltung von Ammoniak erlitt, ein Zeichen, daß das Öl auch ein Hydrazinderivat (wahrscheinlich as-Dibenzylhydrazin) enthielt. — Bei der Hydrierung von Benzylbromid erreichte die Ausbeute an Dibenzyl 40% der berechneten.

Nimmt man die Hydrierung in sehr konz. Lösung vor [z. B. 18 g Benzylchlorid, 50 ccm Äthylalkohol mit 7,8 g KOH (1 Mol.), 5 g Katalysator (1% Pd) und 5 g Hydrazinhydrat], so entsteht Dibenzyl höchstens in Spuren, dagegen als Hauptprodukt as-Dibenzylhydrazin und etwas Äthylbenzyläther, Sdp. 185°. Der aktivierte Wasserstoff kommt hier also nicht, bzw. nicht mehr zur Wirkung.

### Benzalchlorid

10 g Benzalchlorid in 50 ccm Methanol
100 ccm Methanol mit 3,4 g KOH (1 Mol)
5 g Katalysator ($^1/_2$% Pd)
1,2 g Hydrazinhydrat.

Um die Einwirkung der Lauge auf das Chlorid gegenüber der des aktivierten Wasserstoffs möglichst hintanzusetzen, ließen wir die Lösung des Chlorids in 50 ccm Methanol und 70 ccm der alkoholischen Lauge im Verlauf einer halben Stunde durch den Rückflußkühler in die siedende Flüssigkeit von 30 ccm Lauge mit Katalysator und Hydrazinhydrat tropfen. Nach einer weiteren halben Stunde wurde vom Katalysator abfiltriert, dieser gründlich mit Wasser und Methanol ausgekocht, die Gesamtflüssigkeit mit Wasser auf 500 ccm aufgefüllt und das vorhandene Cl′ titriert. Statt der berechneten Menge (4,4 g) waren nur 2,35 g Chlor ionisiert worden. Das aus der wäßrig-alkoholischen Flüssigkeit krystallin ausgefallene Produkt schmolz bei 190° und krystallisierte aus Benzol–Alkohol in farblosen Nadeln oder Stäbchen. Es erwies sich als α,α′-Dichlor-dibenzyl (α-Stilbendichlorid), $C_6H_5.CHCl.CHCl.C_6H_5$. Die Ausbeute an dem aus Benzol–Alkohol umkrystallisierten Produkt betrug 1,5 g.

Das Filtrat vom Dichlordibenzyl liefert bei der Destillation mit Wasserdampf 2 g Benzaldehyd, während aus dem nicht flüchtigen Rückstand noch eine geringe Menge eines Öles gewonnen wurde, das beim Versuch, im Vakuum zu destillieren, sich zersetzte.

Nimmt man bei vorstehendem Versuch 2 Mol KOH, so geht die Ausbeute an Dichlordibenzyl auf etwa $^1/_3$ zurück. — Sehr bemerkenswert erscheint, daß bei der weiteren Hydrierung des Dichlordibenzyls nicht Dibenzyl, sondern Stilben erhalten wird:

$$C_6H_5CHCl—CHCl.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5CH = CHC_6H_5$$

1 g Dichlordibenzyl, 150 ccm Methanol mit 0,45 g KOH (2 Mol), 2 g Katalysator (mit $^1/_2$% Pd) und 0,2 g Hydrazinhydrat wurden $1^1/_2$ Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Aus dem Filtrat vom Katalysator wurde durch Wasser ein krystallines Produkt gefällt (0,6 g), das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 124° schmolz und sich als Stilben erwies.

Benzotrichlorid

10 g Trichlorid
100 ccm Methanol mit 5,7 g KOH (2 Mol.)
5 g Katalysator ($^1/_2$% Pd)
2 g Hydrazinhydrat.

Das Trichlorid, gelöst in 50 ccm Methanol, wurde mit etwa $^2/_3$ der Lauge im Verlauf einer Stunde in die mit Katalysator und Hydrazin unter Rückfluß siedende restliche Lauge getropft, dann die Flüssigkeit noch etwa $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad belassen. Nachdem der Katalysator heiß abfiltriert, wurde er mit Methanol ausgekocht und die vereinigten alkoholischen Lösungen mit etwa dem doppelten Volumen Wasser verdünnt; dabei fiel ein teilweise erstarrendes Öl aus, das, in Äther aufgenommen, nach dem Trocknen und Abdestillieren des Solvens eine in Öl eingebettete Krystallmasse bildete, die durch Absaugen und Waschen mit wenig Äther von dem Öl befreit werden konnte. Die aus Benzol–Alkohol in farblosen Blättern oder Tafeln anfallende Substanz (2,2 g) schmolz bei 148°; in ihr liegt das sogenannte α-Tolandichlorid (α,β-Dichlor-α,β-diphenyl-äthylen) $C_6H_5.CCl = CCl.C_6H_5$ vor. Das ölige Hydrierungsprodukt ging bei der Destillation im Vakuum (18 mm) im wesentlichen bei 180° über. Das Destillat erstarrte bald und krystallisierte aus Benzol–Alkohol in wasserhellen Säulen vom Schmp. 61°, die das β-Tolandichlorid darstellen. Ausbeute 0,5 g.

Das bei der Hydrierung von Benzotrichlorid im Schüttelgefäß entstehende Tolantetrachlorid $C_6H_5.CCl_2.CCl_2.C_6H_5$ (vgl. die Einleitung) wurde in siedendem Alkohol weiter hydriert.

1 g Tetrachlorid
100 ccm Methanol mit 0,7 g KOH (1 Mol)
2 g Katalysator ($^1/_2$% Pd)
0,3 g Hydrazinhydrat

$1^1/_2$ Stunden bei Siedetemperatur.

Der beim Verdünnen der Reaktionsflüssigkeit mit Wasser anfallende chlorhaltige Niederschlag wurde wiederholt aus Alkohol krystallisiert; der Schmelzpunkt stieg aber nicht über 140°, während die Angaben über den Schmelzpunkt des Tolandichlorids im Schrifttum zwischen 143—153° schwanken. Die alkoholischen Mutterlaugen von dem genannten Produkt enthielten noch einen größeren Anteil, der einen sehr unscharfen Schmelzpunkt aufwies und schließlich in 2 Körper getrennt werden konnte, von denen der eine wieder gegen 140°, der

andere, leichter lösliche, bei 58—60° schmolz. Allem Anschein nach liegen hier die bekannten beiden Formen des Tolandichlorids (α,β-Dichlor-α,β-diphenyl-äthylens) vor. Um schließlich das Verhalten des Tolandichlorids unter den Bedingungen der quantitativen Halogenbestimmung, also bei sehr energischer Hydrierung, kennenzulernen, wurden 0,5 g Dichlorid in 120 ccm 5%igem äthylalkoholischem Kali mit 10 g Katalysator (½ %Pd) und 1,5 g Hydrazinhydrat 1 Stunde bei Siedetemperatur behandelt. Ergebnis: das Halogen war restlos abgespalten und aus der Reaktionsflüssigkeit konnten 0,2 g Dibenzyl isoliert werden. — Auch Stilben wird unter den letztgenannten Bedingungen zu Dibenzyl hydriert.

### o-Chlorbenzylchlorid

gab bei der in bekannter Weise sowohl mit gasförmigem Wasserstoff wie mit Hydrazin durchgeführten Hydrierung im wesentlichen Methyl-o-Chlorbenzyl-äther vom Sdp. 205°. Das orthoständige Halogen wird, wie zu erwarten stand, schwer angegriffen. Dagegen lieferte

### p-Chlorbenzylchlorid

(4 g Chlorid in 200 ccm 5%igem äthylalkoholischem Kali, 10 g Katalysator und 5 g Hydrazinhydrat) 0,4 g Dibenzyl und 2,5 g Äthyl-p-chlorbenzyl-äther vom Sdp. 215°. Dies Ergebnis entspricht ganz den bisherigen Erfahrungen: es erfolgte keine Arylverkettung, sondern durch den großen Überschuß an Hydrazin wird das aromatisch gebundene Halogen durch Wasserstoff ersetzt, im übrigen verläuft die Reaktion wie beim Benzylchlorid.

### Diphenyl-methylbromid

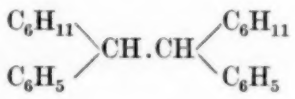
Angewandt: 5 g Bromid, 100 ccm Methanol mit 1,5 g KOH (1 Mol), 5 g Katalysator (mit 1% Pd) und 5 g Hydrazinhydrat. 1 Stunde bei Siedetemperatur.

Ergebnis: 1. 0,8 g Tetraphenyl-äthan $(C_6H_5)_2CH.CH(C_6H_5)_2$ (Schmp. 209°, Nadeln, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol), d. s. 25% der möglichen Ausbeute. 2. 2 g Methyl-benzhydryl-äther $(C_6H_5)_2CH.O.CH_3$ (Sdp. 270°).

In konz. Lauge wurde aus naheliegendem Grunde der Verkettungsvorgang gegenüber der Ätherbildung zurückgedrängt. Analog obigem Bromid verhält sich

### Cyclohexyl-phenyl-methylchlorid

Das Chlorid wurde gelegentlich einer anderen Untersuchung von W. Schneidl[1]) aus dem entsprechenden Carbinol durch Behandeln mit gasförmiger, trockener Salzsäure gewonnen. Sdp.$_{17}$: 153°. Schmp. 29°. Angewandt: 2 g Chlorid, 100 ccm Methanol mit 5 g KOH, 3 g Katalysator mit 1% Pd und 3 g Hydrazinhydrat. 2 Stdn. bei Siedetemperatur. Aus dem Filtrat vom Katalysator wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser zersetzt und ausgeäthert. Der ätherische Auszug hinterließ neben Öl einen festen Rückstand; da letzteres sich als leicht löslich in Benzol, aber sehr schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol erwies, wurde der Katalysator mit Benzol ausgekocht, das die Hauptmenge des obengenannten Hydrierungsproduktes aufnahm. Die Substanz (0,8 g) bildete nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol farblose Nadeln, die bei 198—200° schmolzen. Nach dem Ergebnis der Analyse liegt das erwartete Dicyclohexyl-diphenyl-äthan



vor.

0,1247 g Subst.: 0,4108 g $CO_2$, 0,1104 g $H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{26}H_{34}$ | Ber. C 90,17 | H 9,83 |
| | Gef. „ 89,85 | „ 9,91. |

### Phenylbromessigsäureäthylester

Angewandt: 3 g Ester, 100 ccm Methanol mit 5 g KOH, 3 g Katalysator, 4 g Hydrazinhydrat. 1 Stunde bei Siedetemperatur.

Das Filtrat vom Katalysator wurde eingeengt, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Beim Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein Öl, aus dem langsam ein krystallines Produkt zur Abscheidung kam, das sich als $\alpha,\beta$-Di-

[1]) Dissertation Erlangen 1927, S. 11.

phenylbernsteinsäure, Schmp. 182—184°, erwies. Der Ester war also bei der Hydrierung in der alkoholischen Lauge gleichzeitig verseift worden. Das ölige Produkt war halogenhaltig und vorwiegend Ausgangsmaterial, deshalb auch die Ausbeute an Diphenylbernsteinsäure gering.

Der Versuch, durch Hydrierung der Chloressigsäure zur Bernsteinsäure zu gelangen, verlief negativ; bei einem ersten Versuch entstand Glykolsäure in einer Ausbeute von 36% der berechneten.

### F. ω-Bromstyrol

Bearbeitet von Hans-Joachim Hahn

Die Versuche wurden im Rührautoklaven ausgeführt, nachdem sich gezeigt hatte, daß bei Siedetemperatur des Alkohols die Bromablösung sehr unvollkommen blieb (nur etwa 50%).

10 g Bromstyrol
100 ccm 5%iges methylalkoholisches KOH
3 g Katalysator (mit 1% Pd)
1,2 g Hydrazinhydrat

$1^1/_2$ Stunden bei 140° und 10 atü. Halogenabspaltung quantitativ.

In der braungelben Reaktionsflüssigkeit hatten sich glänzende Blättchen abgeschieden. Die Katalysatormasse wurde wiederholt mit Benzol ausgekocht, der Benzolauszug bis auf etwa 10 ccm eingeengt und nun das entstandene Diphenylbutadien durch Alkohol zur Ausscheidung gebracht. Eine geringe Menge konnte noch beim Abdestillieren der alkoholischen Hydrierungsflüssigkeit gewonnen werden, so daß insgesamt 2,9 g = 51,6% an Rohprodukt anfielen. Bei vollkommener Reinigung des Kohlenwasserstoffs, die zunächst durch Umkrystallisieren aus Benzol-Alkohol, Waschen mit Petroläther und schließlich nochmaliges Krystallisieren aus Ligroin erreicht wurde, ging allerdings ein beträchtlicher Teil verloren, so daß an reinstem Produkt noch 1,8 g übrig blieben; immerhin ist die Ausbeute erheblich günstiger als bei den bisher bekannten Darstellungsmethoden dieses Butadienderivats. Das Diphenylbutadien stellte jetzt farblose, glänzende Blättchen dar. Der

Schmelzpunkt 148°, wie die Löslichkeit stimmen mit den Angaben der Literatur überein; jedoch fanden wir im Gegensatz zu letzterem, daß die Substanz in kaltem Alkohol kaum und auch in siedendem nur schwer löslich ist. — Wurden die letzten Mutterlaugen, die bei der Reinigung des Diphenylbutadiens angefallen, weiter eingeengt, so hinterblieb ein dunkles Öl, das beim Erkalten glasig erstarrte. Es wurde von siedendem Alkohol langsam aufgenommen und schied sich beim Erkalten als braungelbe Masse ab, die unter dem Mikroskop als Haufwerke von hellgelben, glasig erstarrten, kugeligen Gebilden erschien. Dies harzartige Produkt wurde bei 69—71° wieder flüssig. Die analytische Untersuchung deutet darauf hin, daß es sich um ein Polymerisationsprodukt des Diphenylbutadiens, d. h. ein bimolekulares handelt.

0,160 g Subst.: 0,5444 g $CO_2$, 0,0993 g $H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{16}H_{14}$ | Ber. | C 93,2 | H 6,8 |
| | Gef. | „ 92,79 | „ 6,94. |

5 mg Subst. in 50 mg Borneol. $\Delta = 8{,}9°$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $(C_{16}H_{14})_2$ | Ber. | M = 412 | Gef. M = 400. |

Arbeitet man bei der Hydrierung in höherer Konzentration, z. B. mit 20—30 g Bromstyrol in 100 ccm alkoholischer Lauge, so geht die Ausbeute von Diphenylbutadien nicht wesentlich zurück, dagegen entstehen etwas größere Mengen an harzigen Produkten. — Der Versuch, das Diphenylbutadien unter den obengenannten Bedingungen, d. h. mit Palladium und Hydrazin im Autoklaven zum entsprechenden Butan zu hydrieren, verlief ergebnislos; das Butadien wurde zum größten Teil unverändert zurückgewonnen.

Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Heidelberg

# Über die Einwirkung von Diazoessigester auf Thiophenole

Von **E. Müller** und **A. Freytag**

(Eingegangen am 25. Mai 1936)

Beim Behandeln von Diazoessigester mit Mercaptanen war zu erwarten, daß sich Ester von Thioglykolsäuren bildeten. Beim Erwärmen von Diazoessigester mit Butylmercaptan auf 90° zeigte sich jedoch selbst nach Stunden keine Einwirkung.

Wie wir fanden, gelingt es jedoch leicht, Thiophenole, in denen der Wasserstoff in der SH-Gruppe leichter abspaltbar ist, in Ester von Arylthioglykolsäuren umzuwandeln. Die Umsetzung verläuft vermutlich wie folgt:

$$N_2CH.COO.C_2H_5 + Aryl.SH \longrightarrow Aryl.S.CH_2.COO.C_2H_5 + N_2 \nearrow$$

Sie geht außerordentlich gut und ohne Störung durch nebenher verlaufende Umsetzungen vor sich. So verläuft sie beispielsweise bei der Bildung von Thiophenylglykolsäureester oder von p-Tolylthioglykolsäureester sehr glatt. Die Ausbeute betrug hierbei 80 bzw. 60% der berechneten. Die vorliegende Umsetzung gestattet also eine außerordentlich einfache Herstellung von Aryl-thiophenylglykolsäureestern.

## Beschreibung der Versuche

### 1. Thiophenylglykolsäureester

Zu 11 g Thiophenol wurden unter Rückflußkühlung bei 80° 11,4 g Diazoessigester zugetropft. Die Umsetzung verläuft äußerst lebhaft unter Entwicklung von Stickstoff. Bei zu starker Erwärmung muß man das Gemisch kühlen, da es sich sonst unter Zersetzung des Diazoessigesters selbst entzündet. Nach beendeter Umsetzung wurde die schwach gelbliche Flüssigkeit

noch kurze Zeit auf 100° erwärmt und dann unter vermindertem Druck destilliert. Bei 147,6° und 12 mm Druck gingen 16 g Thiophenylglykolsäureester über. Er ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem, nicht unangenehmem Geruch. Die Mikro-Schwefel-Bestimmung, die nach zwei verschiedenen Verfahren durchgeführt wurde, hatte folgendes Ergebnis:

9,260 mg Subst. verbrauchten 9,44 ccm n/100-NaOH.
Ber. S 16,35 Gef. S 16,35

7,925 mg Subst. ergaben 9,46 mg $BaSO_4$.
Ber. S 16,35 Gef. S 16,40

Claesson[1]), der die Verbindung zuerst hergestellt hatte, gibt als Sdp. 276—278° an. Zur näheren Kennzeichnung wurde aus ihr durch Verseifen mit alkoholischer Natronlauge das Natriumsalz und aus diesem mit Salzsäure die freie Thiophenylglykolsäure hergestellt. Sie schmilzt in Übereinstimmung mit den Angaben im Schrifttum[2]) bei 62°.

### 2. p-Tolyl-thioglykolsäureester

Zu 12,4 g geschmolzenem p-Thiokresol wurden bei etwa 90° einige Tropfen Diazoessigester gegeben. Dann wurde so lange weiter erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung einsetzte und durch weiteres Zutropfen von Diazoessigester die Umsetzung in Gang gehalten. Sobald die berechnete Menge Diazoessigester zugegeben war, wurde noch kurze Zeit weiter erwärmt und dann die gelbe, nach Thiokresol riechende Flüssigkeit unter vermindertem Druck destilliert. Dabei wurden 12 g Thiotolylglykolsäureester gewonnen. Er siedet unter 14 mm Druck bei 157° und ist eine schwach gelbe Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruch.

Durch Verseifen mit alkoholischer Natronlauge und Ansäuern wurde die freie p-Tolylthioglykolsäure hergestellt und durch Umlösen aus Chloroform gereinigt. Sie schmilzt in Übereinstimmung mit den Angaben der Patentschrift 194040 bei 93°.

---

[1]) Bull. Soc. chim. France **23**, 441 (1875).
[2]) Gabriel, Ber. **12**, 1639 (1879).

Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Heidelberg

# Über die Umsetzung von freiem Rhodan mit Butadien

Von **E. Müller** und **A. Freytag**

(Eingegangen am 25. Mai 1936)

Leitet man bei Zimmertemperatur in eine ätherische Lösung von Rhodan gasförmiges Butadien ein, so bilden sich nach kurzer Zeit lange, fast farblose Nadeln des von v. Braun und Lemke[1]) bereits auf anderem Weg gewonnenen 1,4-Dirhodanbutens. Die von uns gefundene Umsetzung verläuft so rasch, daß die Polymerisation des Rhodans fast ganz zurücktritt. Geringe Mengen an entstandenem Polymerisat kann man durch Umlösen der Verbindung aus Methanol entfernen. Sie schmilzt bei 83,5° und kann aus viel heißem Wasser umgelöst werden. Mit Ausnahme von Äthyläther ist das 1,4-Dirhodanbuten in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Es hat einen metallisch-süßen, lang anhaltenden Geschmack. Es krystallisiert ausgezeichnet und ist recht beständig gegen konz. Säuren. Beispielsweise wird es von kalter Salzsäure und Salpetersäure leicht aufgenommen und fällt beim Verdünnen wieder unverändert aus. Durch Ozon oder Kaliumpermanganat wird es oxydiert. Es lagert Brom und Chlor an, wobei 1,4-Dirhodan-2,3-halogenbutane entstehen. Durch kochende Natronlauge wird es zersetzt, wobei ein merkwürdiger, phosphorwasserstoffähnlicher Geruch auftritt. Beim Ansäuern der Lösung entweicht Schwefelwasserstoff.

Im Gegensatz zu diesen unseren Beobachtungen verläuft die Anlagerung von Rhodan an Isopren und Dimethylbutadien

[1]) Ber. **55**, 3549 (1922).

in Gegenwart von Benzol nach Beobachtungen von Bruson und Calverti[1]) so langsam, daß das Rhodan polymerisiert wird.

Wie wir fanden, gelingt jedoch die Anlagernng von Rhodan an Isopren und Dimethylbutadien, wenn man das Rhodan im Entstehungszustand anwendet.

## Beschreibung der Versuche

1. 1,4-Dirhodanbuten. In eine ätherische Lösung von $^1/_{10}$ Mol Rhodan (hergestellt aus 40 g Quecksilberrhodanid und 16 g wasserfreiem Brom in 100 ccm wasserfreiem Äther) leitet man 1 Stunde lang einen kräftigen Strom Butadien. Dabei scheiden sich lange, schwach gelbe Krystalle ab. Man saugt sie ab, wäscht sie mit Äther aus und trocknet sie. Die Ausbeute beträgt 11 g, das sind etwa 80% der berechneten Ausbeute. Man reinigt die Verbindung durch Umlösen aus Methanol.

3,560 mg Subst.: 0,510 ccm N (18°, 755 mm) entspr. 16,70% N (ber. 16,46%).

9,130 mg Subst.: 25,270 mg $BaSO_4$ entspr. 38,0% S (ber. 37,68%)

3,620 mg Subst.: 5,575 mg $CO_2$ entspr. 42,0% C (ber. 42,30%).

1,010 mg $H_2O$ entspr. 3,12% H (ber. 3,55%).

2. 1,4-Dirhodan-2,3-dibrombutan. Zu einer Lösung von 6,9 g Dirhodanbuten in 100 ccm heißem Eisessig gibt man tropfenweise 8 g Brom. Dann gießt man das Gemisch in 500 ccm kaltes Wasser und saugt den erhaltenen Niederschlag ab. Man erhält so in einer Ausbeute von etwa 90% das 1,4-Dirhodan-2,3-dibrombutan in Form weißer Krystalle, die sich in fast allen organischen Mitteln, mit Ausnahme von Äther, gut lösen. Nach dem Umlösen aus Essigester schmilzt die neue Verbindung bei 142°.

6,340 mg Subst.: 8,820 mg $BaSO_4$ entspr. 19,11% S (ber. 19,43%).

4,485 mg Subst.: 5,090 mg AgBr entspr. 48,30% Br (ber. 48,43%).

4,920 mg Subst.: 0,373 ccm N (20°, 748 mm) entspr. 8,69% N ber. 8,69%).

3. 1,4-Dirhodan-2,3-dichlorbutan. In eine Lösung von 6,9 g Dirhodanbuten in 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff leitet man einige Stunden lang einen kräftigen Strom von Chlor ein. Dabei scheidet sich die Anlagerungsverbindung als weißer,

[1]) Journ. Amer. chem. Soc. 50, 1735—1737 (1928).

krystallisierter Niederschlag aus. Dann dampft man das Lösungsmittel ab, löst die rohe Verbindung in Eisessig, kocht die Lösung mit etwas Tierkohle auf, filtriert und fällt die Verbindung durch Verdünnen mit wenig Wasser aus. Nach dem Umlösen aus wasserfreiem Äthanol erhält man sie in Form weißer Krystalle, die sich in organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Äther, gut lösen. In kaltem Wasser ist die Verbindung schwer löslich.

6,010 mg Subst.: 7,150 mg AgCl entspr. 29,43 % Cl (ber. 29,41 %).

Mitteilung aus dem Institut für technische Chemie der Kaiserlich-Japanischen Universität in Kyoto

# Konstitution und Reaktionsfähigkeit

## XVIII. Mitteilung:

## Über den Zustand der einzelnen Stellungen im Molekül des Nitrobenzols

Von **Karl Lauer** und **Ryohei Oda**

(Eingegangen am 27. Mai 1936)

Die Nitrierung aromatischer Verbindungen in schwefelsaurer Lösung verläuft so, daß man notwendig annehmen muß, in wasserhaltiger Schwefelsäure reagiert eine andere Form der Salpetersäure als in wasserfreier Schwefelsäure. So konnte gezeigt werden, daß im Bereiche von 84—98-prozent. Schwefelsäure die Nitrierung von Nitrobenzol und Anthrachinon mit jeweils gleicher Aktivierungsenergie verläuft, während die in verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen beobachteten Geschwindigkeitsänderungen durch Unterschiede in den Aktionskonstanten bewirkt werden. Im Gegensatz hierzu verläuft die Nitrierung in wasserfreier Schwefelsäure mit anderen Aktivierungswärmen und Aktionskonstanten[1]).

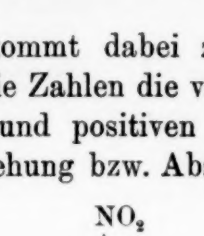
Wir haben als die beiden Formen der Salpetersäure die Pseudosalpetersäure und das Nitroniumsulfat angenommen und bereits früher auf die Folgerungen hingewiesen, die sich aus dem besonderen Zustand und Charakter dieser Formen ergeben in Hinblick auf die abnormale Nitrierung in Stellungen, die nach den Substitutionsregeln nicht reaktionsfähig sein sollten.

E. Hückel hat aus quantenmechanischen Überlegungen über das Benzolmolekül die Störungen berechnet, die durch Substituenten an den einzelnen Stellungen des Moleküls hervor-

[1]) Dies. Journ. [2] **144**, 176 (1936).

gerufen werden[1]). Er kommt dabei zur Formulierung I für das Nitrobenzol, in der die Zahlen die verhältnismäßige Störung angeben, die negativen und positiven Vorzeichen die Stellen, an denen Elektronenanziehung bzw. Abstoßung anzunehmen ist.

I




Auf Grund unserer Beobachtungen besteht nun die Möglichkeit, die Hückelschen Überlegungen durch den Versuch zu belegen. Zu beachten ist hierbei, daß durch die Benutzung eines Lösungsmittels die Störung sich zahlenmäßig anders auswirken wird, als in dem von Hückel betrachteten Idealmolekül. In einer Reihe von Arbeiten konnte gezeigt werden, daß das Lösungsmittel bemerkenswerten Einfluß auf die Aktivierungsenergie und die Aktionskonstante von Umsetzungen hat[2]). Hierbei wird sicherlich das Störungsverhältnis an den einzelnen Stellungen des Moleküls verändert, da ja die Angriffsstelle des Lösungsmittels nicht unbedingt und ausschließlich mit der Ausgangsstelle der Störung zusammenfallen wird. Immerhin aber läßt sich die Annahme machen, daß die Störungsverhältnisse zwar nicht quantitativ übereinstimmen werden, wohl aber qualitativ, daß also die m-Stellungen des Nitrobenzols unter allen Umständen das Vorzeichen +, die o- und p-Stellungen das Vorzeichen − beibehalten und die p-Stellung stärker gestört sein wird als die o-Stellung.

Wir haben die Nitrierung des Nitrobenzols in Schwefelsäure verschiedener Konzentration zur Untersuchung herangezogen, weil einmal bereits von R. Martinsen die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Reaktion für mehrere Schwefelsäurekonzentrationen bestimmt worden ist[3]) und weil zweitens bereits durch Vorversuche eine deutliche Verschiebung des Verhältnisses der entstehenden Isomeren festgestellt war. Die Ver-

[1]) Ztschr. Physik **72**, 310 (1931).
[2]) K. Lauer u. Mitarb., Ber. **69**, 130, 141, 146, 851 (1936).
[3]) Ztschr. phys. Chem. **50**, 385 (1905).

suche wurden so ausgeführt, daß das Nitrobenzol in der betreffenden Schwefelsäure aufgelöst wurde, im Thermostaten auf die Reaktionstemperatur gebracht wurde und hierauf Kaliumnitrat in berechneter Menge unter Einhaltung der Reaktionstemperatur zugesetzt wurde. Nach eintägigem Rühren wurde aufgearbeitet. Umlagerungen treten unter diesen Bedingungen nicht auf. Die Analyse der Reaktionsprodukte erfolgte in der von A. F. Holleman beschriebenen Weise[1]). In der Tabelle sind die so ermittelten Isomerenverhältnisse zusammengestellt. Zur Berechnung mußte darauf Rücksicht genommen werden, daß auf eine p-Stellung je zwei o- und m-Stellungen entfallen. Die so berechneten Verhältniszahlen sind ebenfalls in der Tabelle enthalten. Mit Hilfe dieser Verhältniszahlen kann man aus den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Gesamtreaktion die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die einzelnen Stellungen berechnen. In den beiden letzten Reihen der Tabelle sind schließlich die für die einzelnen Stellungen ermittelten Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten wiedergegeben.

| | % beob. | | % ber. | | $K$ (15°) | $K$ (25°) | $q$ (cal.) | $\alpha$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 15° | 25° | 15° | 25° | | | | |
| | | | | 84%ige Schwefelsäure | | | | |
| m | 91,48 | 91,38 | 91,19 | 90,90 | 0,06840 | 0,1636 | 15000 | $1{,}4.10^{10}$ |
| o | 8,20 | 8,10 | 8,17 | 8,06 | 0,00612 | 0,0145 | 14700 | $8{,}0.10^{8}$ |
| p | 0,32 | 0,52 | 0,64 | 1,04 | 0,00048 | 0,0019 | 23450 | $2{,}1.10^{13}$ |
| | | | | 89%ige Schwefelsäure | | | | |
| m | 88,90 | 87,84 | 87,10 | 85,10 | 1,0970 | 2,7400 | 15700 | $7{,}4.10^{11}$ |
| o | 9,05 | 9,00 | 8,86 | 8,75 | 0,1120 | 0,2800 | 15000 | $7{,}1.10^{10}$ |
| p | 2,05 | 3,16 | 4,04 | 6,14 | 0,0510 | 0,2000 | 23200 | $1{,}6.10^{16}$ |
| | | | | 95%ige Schwefelsäure | | | | |
| m | 87,50 | 87,50 | 85,58 | 85,00 | 0,5150 | 1,2750 | 15500 | $2{,}5.10^{11}$ |
| o | 10,25 | 9,45 | 10,00 | 9,17 | 0,0600 | 0,1374 | 14200 | $3{,}3.10^{9}$ |
| p | 2,25 | 3,05 | 4,42 | 5,83 | 0,0250 | 0,0876 | 21500 | $4{,}5.10^{14}$ |
| | | | | 100%ige Schwefelsäure | | | | |
| m | 86,70 | 87,00 | 84,75 | 84,10 | 0,0955 | 0,1850 | 11200 | $2{,}6.10^{7}$ |
| o | 11,00 | 9,55 | 10,75 | 9,23 | 0,0115 | 0,0203 | 9750 | $2{,}6.10^{5}$ |
| p | 2,30 | 3,45 | 4,50 | 6,67 | 0,0050 | 0,0147 | 18500 | $4{,}5.10^{11}$ |

[1]) Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern, Leipzig 1910, S. 69; A. F. Holleman u. B. R. de Bruyn, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **19**, 79 (1900).

Auffallend ist an den gefundenen Werten vor allem die große Annäherung der Aktivierungswärmen in den o- und m-Stellungen bei der Nitrierung in wasserhaltiger Schwefelsäure. Allerdings ist daneben ein deutlich niedrigerer Wert für die o-Stellungen zu beobachten. Der große Unterschied in der Reaktionsfähigkeit dieser Stellungen wird bewirkt durch die großen Unterschiede in den Aktionskonstanten. Die Reaktion in p-Stellung verläuft im Gegensatz hierzu mit viel größeren Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten.

Der Unterschied in den Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten wird in wasserfreier Schwefelsäure für alle drei Stellungen bedeutend; auch hier hat wieder die o-Umsetzung die niedrigsten Kennwerte, die p-Umsetzung die höchsten, entsprechend der Hückelschen Vorstellung.

Bemerkenswert ist noch die Tatsache, daß in wasserhaltiger Schwefelsäure die Aktionskonstanten der m-Nitrierung den Durchschnittswert von log. 11 zeigen. Dieser Wert entspricht nach neueren Anschauungen über Reaktionen in Lösung einer Reaktion, die als normal zu bezeichnen ist und bei der die Aktionskonstante wie bei Reaktionen in der Gasphase die Anzahl der Zusammenstöße von mit der notwendigen Mindestenergie ausgestatteten Molekülen angibt[1]). Der gleiche Wert von log. 11 findet sich in wasserfreier Schwefelsäure für die p-Umsetzung. Aus diesen Tatsachen lassen sich vorläufig weitere Schlüsse nicht ziehen, doch spricht der allgemeine Verlauf auch hier wieder scheinbar dafür, daß in wasserfreier Schwefelsäure eine zweite Form der Salpetersäure wirksam ist.

[1]) E. A. Moelwyn-Hughes, Chem. Reviews **10**, 241 (1932); G. H. Grant u. C. N. Hinshelwood, Journ. chem. Soc., London 1933, 258.

Mitteilung aus dem Biochem. Institut d. Universität Cambridge, England

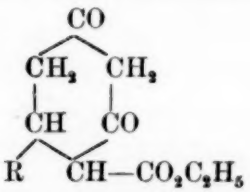
# Zur Kenntnis der Dihydroresorcine

## I. Verseifung der Dihydroresorcincarbonsäureester

Von **E. Friedmann**

(Eingegangen am 18. Mai 1936)

Die Verseifung der Dihydroresorcincarbonsäureester



ist bisher durch recht eingreifende Methoden ausgeführt worden [Kochen mit konz. Sodalösung[1]), Erhitzen mit alkoholischem Natriumhydroxyd[2]) usw.].

Nach der obigen Formel sind die Dihydroresorcincarbonsäureester $\beta$-Ketonsäureester. Diese können durch wäßriges Alkali in der Kälte, häufig quantitativ, verseift werden. Es wurde festgestellt, daß Dihydroresorcincarbonsäureester das gleiche Verhalten zeigen. Sie werden durch Einwirkung von wäßrigem Alkali in der Kälte leicht hydrolysiert. Die Aufarbeitung liefert nach anschließender Decarboxylierung die entsprechenden Dihydroresorcine in vorzüglicher Ausbeute.

Die Reaktion wurde an dem von Vorländer[3]) dargestellten 2-[4-Metoxy-phenyl]-cyclohexandion (4,6)-carboxäthyl (1) geprüft und für die Bereitung des bisher unbekannten 1-Methyl-4-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexandions (3,5) angewandt. Das

[1]) D. Vorländer, Ann. Chem. **294**, 302 (1897).

[2]) A. R. Kon u. M. Qudrat-J-Khuda, Journ. chem. Soc., London S. 3071 (1926).

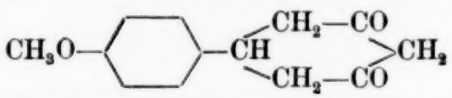
[3]) D. Vorländer, a. a. O. S. 310.

diesem entsprechende 2-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexandion(4,6)-methyl(5)-carboxäthyl(1) war durch Kondensation von $\alpha$-Methyl-$\alpha'$-anisalaceton[1]) mit Malonester erhalten worden. Weitere Beispiele für die Brauchbarkeit der mitgeteilten Arbeitsweise sind in der dritten Mitteilung gegeben.

Die den genannten Diketonen zugrunde liegenden methoxylierten Kohlenwasserstoffe wurden aus den Diketonen durch Reduktion nach Clemmensen bereitet.

## Experimenteller Teil

1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexandion(3,5),



14,3 g nach der Vorschrift von Vorländer[2]) bereitetes 2-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexandion(4,6)-carboxäthyl(1) werden mit 150 ccm n. Natronlauge (etwa 3 Mol) durch 24-stündiges Stehen bei Zimmertemperatur verseift. Der beim Ansäuern erhaltene Niederschlag, feucht in 150 ccm Essigsäure von 33% suspendiert, gibt nach 2-stündigem Kochen unter lebhafter Kohlensäureentwicklung eine klare Lösung, aus der beim Erkalten 9,4 g, entsprechend 86,9% d. Th. 1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexandion(3,5) auskrystallisieren. Es ist nach einmaligem Umlösen aus 15 Teilen Essigsäure von 33% rein.

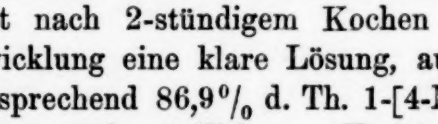
Eigenschaften und Schmelzpunkt (181° unkorr.) der Substanz entsprechen den Angaben Vorländers.

3,681 mg Subst.: 9,650 mg $CO_2$, 2,115 mg $H_2O$.

$C_{13}H_{14}O_3$ (218,2) Ber. C 71,5 H 6,5 Gef. C 71,7 H 6,4

In fünf zur Bestimmung der Ausbeute angestellten Parallelversuchen schwankte die Ausbeute zwischen 86—100% d.Th.

[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexan,



4 g 1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexandion(3,5) werden mit 50 ccm 5 n. Salzsäure und 20 g amalgamiertem Zink $6^1/_2$ Stdn.

[1]) E. Friedmann, dies. Journ. [2] **145**, 325 (1936).

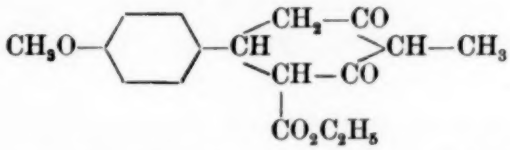
[2]) D. Vorländer, a. a. O. S. 310.

unter Rückfluß gekocht. Während dieser Zeit werden 4-mal je 5 ccm konz. Salzsäure nachgegeben. Das feste Produkt geht in ein Öl über, das sich vorübergehend grün färbt. Nach beendeter Reduktion wird das erhaltene, fruchtartig riechende Öl im Dampfstrom destilliert. Es geht langsam mit Wasserdämpfen über. Der Ätherextrakt des Destillates wird durch Ausschütteln mit Natronlauge von 4% von gefärbten Beimengungen befreit und liefert nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Natriumsulfat 2,8 g eines hellgelben, öligen Rückstandes, der bei 142—146°/11 mm destilliert (1,7 g). Nach nochmaliger Destillation bei 141—144°/11 mm wird das erhaltene farblose, leicht bewegliche Öl aus einem Dreikugelapparat durch 6-malige Rektifikation bei 0,005 mm und 70 bis 75° Badetemperatur zur Analyse gereinigt.

2,761 mg Subst.: 8,290 mg $CO_2$, 2,330 mg $H_2O$.

$C_{13}H_{18}O$ (190,2) Ber. C 82,0 H 9,5 Gef. C 81,9 H 9,4

2-(4-Methoxy-phenyl)-cyclohexandion(4,6)-methyl(5)-carboxäthyl(1),



Zu einer aus 2,3 g Natrium in 35 ccm Alkohol mit 16 g Malonester bereiteten Aufschwemmung von Natriummalonester werden in der Kälte 18 g α-Methyl-α'-anisalaceton gefügt. Das Keton geht unter Erwärmung in Lösung. Die Lösung wird hierbei gelb, trübe und viscös. Sie wird $2^1/_2$ Stunden im Ölbade von 135° unter Rückfluß gekocht und nach Stehen über Nacht mit 150 ccm Wasser versetzt. Die halbfeste Ausscheidung wird mit Äther aufgenommen. Aus dem Ätherauszug werden 7,1 g unverändertes Methylanisalaceton zurückgewonnen.

Die ausgeätherte wäßrige Lösung wird mit 25 ccm 5 n. Schwefelsäure angesäuert. Das ausfallende Öl wird ausgeäthert und die ätherische Lösung kurze Zeit mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Der nach Abdestillieren des Äthers erhaltene fadenziehende Sirup (24,1 g) beginnt nach etwa 8 Tagen zu krystallisieren. Die Krystalle werden mit Äther angerieben

und der Äther langsam über Schwefelsäure verdunstet. Nach 24 Stunden wird erneut mit Äther angerieben und dies wiederholt, bis keine Vermehrung der Krystalle wahrzunehmen ist. Dies tritt 4—5 Tage nach Beginn der Krystallisation ein. Die mit Äther gründlich verriebenen Krystalle können abgesaugt werden. Nach Auswaschen mit Äther werden 13,2 g als schneeweißes Produkt erhalten.

Aus der ätherischen Mutterlauge war keine Krystallisation zu erzielen.

Zur Analyse wurde die Substanz wiederholt aus der 20-fachen Menge Methanol von 50 % umkrystallisiert.

4,901 mg Subst.: 12,040 mg $CO_2$, 2,95 mg $H_2O$.

$C_{17}H_{20}O_5$ (304,3) Ber. C 67,1 H 6,6 Gef. C 67,0 H 6,7

0,1930 g Subst. verbrauchten in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Phenolphthalein als Indicator 6,49 ccm 0,1 n. Natronlauge.

$C_{17}H_{20}O_5$ Ber. Äquiv.-Gew. 304 Gef. Äquiv.-Gew. 298

Die Substanz krystallisiert in großen Blättchen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 119—120° (unkorr.).

Eisen(III)chlorid gibt in äthylalkoholischer Lösung eine sich langsam entwickelnde braunrote Färbung, die allmählich kirschrot wird.

Konzentrierte Schwefelsäure löst zunächst farblos. Die Lösung wird beim Erwärmen anfangs gelb, später braunrot.

Die Substanz ist in verdünntem Ammoniak und in verdünnter Natronlauge leicht löslich. In kohlensauren Alkalien löst sie sich langsam. In Pyridin ist sie leicht löslich, ebenso in kaltem Methanol, Aceton, Chloroform und Essigäther. Etwas schwerer löslich ist sie in Äthanol. In Eisessig, Benzol und Toluol ist sie in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich. Aus heißem Toluol krystallisiert sie gut beim Erkalten. In Äther und Petroläther ist sie in der Kälte und in der Wärme schwer löslich.

### 1-Methyl-4-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexandion (3,5)

4 g 2-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexandion(4,6)-methyl(5)-carboxäthyl(1) werden in 40 ccm n. Natronlauge gelöst. Nach 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird mit 50 ccm

n. Schwefelsäure angesäuert. Die halbfeste Ausscheidung zeigt nach Stehen über Nacht Zersetzungserscheinungen. Sie ist leicht rötlich verfärbt und mit Blasen durchsetzt. Sie wird von der überstehenden Flüssigkeit durch Abgießen getrennt, durch zweimaliges Dekantieren mit Wasser gewaschen und in Essigsäure von 33 % gelöst. Die klare, hellgelbe Lösung scheidet beim Erwärmen nach wenigen Minuten unter Kohlensäureentwicklung einen weißen, sich allmählich vermehrenden Niederschlag aus. Er wird nach zweistündigem Erhitzen im Wasserbade abgesaugt und mit Essigsäure, darauf mit Wasser ausgewaschen. Ausbeute 2,5 g, entspr, 82 % d. Th.

Zur Analyse wird die Substanz aus der 20-fachen Menge Alkohol von 97 % umgelöst.

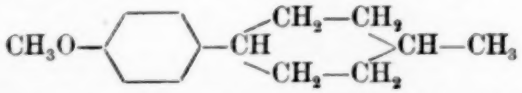
4,457 mg Subst.: 11,830 mg $CO_2$, 2,790 mg $H_2O$. — 3,398 mg Subst.: 3,550 mg AgJ.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{14}H_{26}O_3$ (232,2) | Ber. | C 72,4 | H 6,9 | $CH_3$ 13,4 |
| | Gef. | „ 72,4 | „ 7,0 | „ 13,8 |

Die Substanz krystallisiert in sechsseitigen Blättchen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 201—202° (unkorr.). Sie ist in Methanol, Äthanol, Eisessig und Äthylenglykolmonoäthyläther in der Wärme löslich und krystallisiert aus diesen Lösungsmitteln beim Erkalten. In den übrigen, gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln ist sie auch in der Wärme schwer löslich.

Mit Eisen(III)chlorid gibt die Substanz in äthylalkoholischer Lösung keine Farbenreaktion.

1-Methyl-4-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexan



4 g 1-Methyl-4-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexandion (3,5) werden mit 80 ccm 5 n. Salzsäure und 20 g amalgamiertem Zink 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Während dieser Zeit werden 4-mal je 5 ccm konz. Salzsäure nachgegeben. Schon während der ersten Stunde geht die feste Substanz in ein hellgelbes, fruchtartig riechendes Öl über. Es wird nach dem Erkalten mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird mit 50 ccm Natronlauge von 4 % in 2 Portionen ausgeschüttelt. Hierdurch werden gefärbte Beimengungen be-

seitigt. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat werden 3,8 g eines öligen Rückstandes erhalten, der zum größten Teil (3 g) bei 164—174°/12—14 mm übergeht. Nach dreimaliger, anschließender Rektifikation wird die Substanz (1,8 g) als wasserhelles Öl vom Siedepunkt 156—159°/11 mm erhalten.

Zur Analyse wurde sie im Hochvakuum im Dreikugelapparat bei 0,005 mm und 80—85° Badtemperatur dreimal rektifiziert.

4,240 mg Subst.: 12,830 mg $CO_2$, 3,680 mg $H_2O$.

$C_{14}H_{20}O$ (204,3) Ber. C 82,3 H 9,9 Gef. C 82,5 H 9,7.

Mitteilung aus dem Biochem. Institut d. Universität Cambridge, England

# Zur Kenntnis der Dihydroresorcine

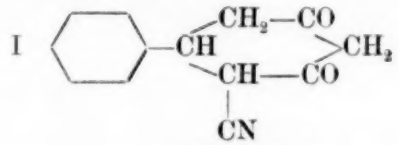
## II. Autoxydation von Dihydroresorcinderivaten

Von **E. Friedmann**

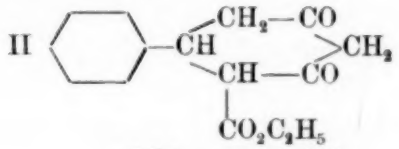
Mit 2 Figuren

(Eingegangen am 18. Mai 1936)

Vorländer[1]) hat beobachtet, daß 1-Phenyl-cyclohexandion(4,6)-nitril(1) (I) sich beim Stehen an der Luft verfärbt, während Substanz II, in der der Nitrilrest durch die Carbäthoxylgruppe ersetzt ist, keine Autoxydation zeigt.

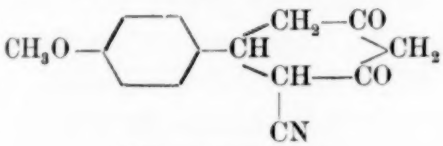


I autoxydabel

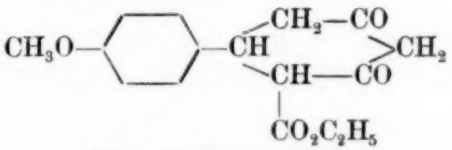


II nicht autoxydabel

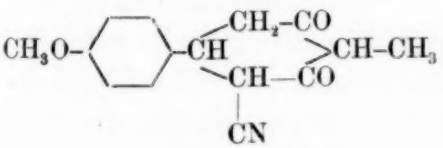
Ich begegnete der gleichen Erscheinung bei der Untersuchung der p-Methoxy-derivate dieser Substanzen (III, IV) sowie bei den Methyl(5)-abkömmlingen (V, VI) von III und IV.



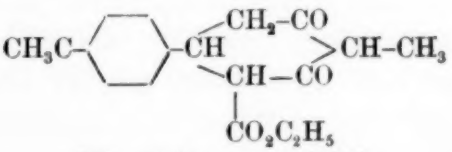
III autoxydabel



IV nicht autoxydabel



V autoxydabel



VI nicht autoxydabel

[1]) D. Vorländer, Ann. Chem. **294**, 283 (1897).

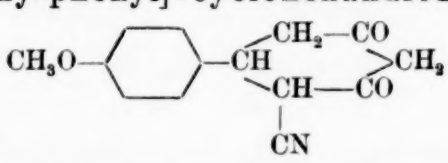
Die Messung der Sauerstoffaufnahme in der Warburgschen Apparatur zeigte, daß die Deutung der Verfärbung als Autoxydation zutreffend ist.

Die vergleichende Messung der Autoxydation von III und V ergab, daß die Einführung von Methyl in die reaktionsfähige Metylengruppe die Autoxydation dieser Dihydroresorcinderivate herabsetzt.

Herabsetzung der Reaktionsfähigkeit unter dem Einfluß der Methylgruppe in Stellung 5 wurde ebenfalls bei der katalytischen Hydrierung der O-Methylester von Substanz III und V beobachtet.

## Experimenteller Teil

I. 2-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexandion(4,6)-nitril(1),



1. Natriumverbindung. Die Substanz wurde durch Kondensation von Anisalaceton mit Cyanessigester mittels Natriumäthylat bereitet.

Zu einer aus 4,5 g Natrium und 70 ccm absolutem Alkohol bereiteten Natriumäthylatlösung werden unter Kühlung 35 g Cyanessigester hinzugefügt. In die alkoholische Suspension des gebildeten Natriumcyanessigesters werden 35 g Anisalaceton eingetragen. Unter Erwärmung und Gelbfärbung findet Lösung statt. Die Reaktion wird durch $1\,^1/_2$-stündiges Kochen im Ölbade beendet. Bereits nach 10—15 Minuten trübt sich die Flüssigkeit und beginnt die Natriumverbindung als weißes, feinkörniges Pulver auszuscheiden. Bei fortschreitender Reaktion nimmt die Ausscheidung zu und veranlaßt starkes Stoßen.

Nach dem Erkalten wird die Natriumverbindung durch Absaugen über ein Jenaer Glasfilter 17 G 2 von der sirupösen, rotbraunen, intensiv grünfluorescierenden Mutterlauge getrennt und mit absolutem Alkohol ausgewaschen. Es wird als farbloses Krystallpulver in einer Ausbeute von 60—75% des verarbeiteten Ketons erhalten.

Die rohe Natriumverbindung wurde über Phosphorpentoxyd getrocknet und analysiert.

5,404 mg Subst.: 1,592 mg $Na_2SO_4$. — 5,622 mg Subst.: 1,85 ccm 0,01 n. NaOH (Faktor 1,463).

$C_{14}H_{12}NO_3Na$ Ber. Na 9,1 N 5,3 Gef. Na 9,5 N 4,8

2. Nitril. Die rohe Natriumverbindung wird in der 5-fachen Menge Wasser gelöst. Die klar filtrierte Lösung durch Zusatz von 15 ccm Essigsäure von 33% für 20 g Natriumverbindung gefällt. Ausbeute 90% d. Th.

Die Substanz wird aus der 50-fachen Menge heißen Methanols umgelöst. Beim Erkalten scheidet sie sich als voluminöse, kreidige Krystallmasse aus.

Zur Analyse wird sie im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

4,772 mg Subst.: 12,000 mg $CO_2$, 2,390 mg $H_2O$. — 5,455 mg Subst.: 2,07 ccm 0,01 n. NaOH (Faktor 1,463). 3,108 mg Subst.: 2,892 mg AgJ.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{14}H_{13}NO_3$ (243) | Ber. | C 69,1 | H 5,4 | N 5,8 | $CH_3O$ | 13,6 |
| | Gef. | „ 68,5 | „ 5,6 | „ 5,6 | „ | 12,3 |

Das Äquivalentgewicht wurde in wässerig-alkoholischer Lösung mit Phenolphthalein als Indicator bestimmt. Es wurde kein scharfer Endpunkt erhalten.

0,1598 g Subst. verbrauchten 6,65 ccm 0,1 n-NaOH.

$C_{14}H_{13}NO_3$ Ber. Äquiv.-Gew. 243 Gef. Äquiv.-Gew. 240

Die Substanz krystallisiert in feinen, verfilzten Nadeln. Sie schmilzt unter Zersetzung nach vorheriger Rotfärbung bei 207° (unkorr.).

Sie wird von Eisen(III)chlorid in äthylalkoholischer Lösung rotbraun gefärbt. Von konz. Schwefelsäure wird sie mit gelbgrüner Farbe aufgenommen. Die Farbe geht beim Erwärmen in Braunschwarz über.

In wäßrigen Alkalien ist sie leicht löslich. Die zu Anfang farblosen Lösungen bräunen sich von der Oberfläche aus beim Stehen an der Luft. Die Autoxydation verläuft rascher beim Erwärmen der alkalischen Lösung.

Sie ist spielend löslich in Pyridin.

In kochendem Wasser ist sie schwer löslich.

Sie ist in heißem Methanol, etwas besser in heißem Aceton und Eisessig löslich. In Äther, Essigäther, Chloroform, Petroläther und Benzol ist sie auch in der Wärme schwer löslich.

3. O-Methylester. 10 g Nitril werden mit 50 ccm konz. Schwefelsäure 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Hierbei tritt Lösung nach einer Viertelstunde ein. Beim Stehen über Nacht scheidet sich das Reaktionsprodukt körnig krystallinisch aus. Es wurden 9 g vakuumtrockne Substanz erhalten. Zur Reinigung wird sie aus 160 ccm heißen Methanols umgelöst (6,3 g).

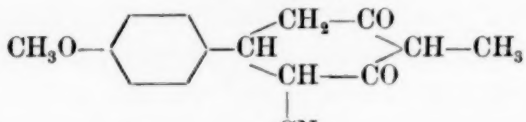
4,810 mg Subst.: 12,410 mg $CO_2$, 2,600 mg $H_2O$. — 4,351 mg Subst.: 1,58 ccm 0,01 n. NaOH (Faktor 1,463). — 3,451 mg Subst.: 6,080 mg AgJ.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{15}H_{15}NO_3$ (257) | Ber. C 70,0 | H 6,1 | N 5,4 | $CH_3O$ 24,1 |
| | Gef. „ 70,4 | „ 6,1 | „ 5,3 | „ 23,4 |

Die Substanz krystallisiert in derben, sechsseitigen Blättchen mit lebhaft irrisierenden Flächen. Sie schmilzt bei 171° (unkorr.) zu einer rötlichen Flüssigkeit, die beim Erkalten nicht erstarrt. Sie gibt keine Eisen(III)chloridreaktion. In verdünntem Ammoniak und verdünnter Sodalösung ist sie unlöslich. Mit verdünnter Natronlauge gibt sie eine in Natronlauge schwer lösliche, in Wasser und Methanol lösliche Natriumverbindung.

Sie ist in kaltem Pyridin und in Aceton leicht löslich. In Äther, leichtem Petroläther und Benzol ist sie in der Kälte und in der Wärme schwer löslich. In den gebräuchlichen, übrigen organischen Lösungsmitteln ist sie in der Kälte schwer löslich, in der Wärme löslich.

II. 2-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexandion(4,6)-methyl(5)-nitril(1),



1. Nitril. 2,3 g Natrium werden in 35 ccm absol. Alkohol gelöst und in der Kälte mit 12 g Cyanessigester versetzt. Nach Eintragen von 18 g $\alpha$-Methyl-$\alpha'$-anisalaceton wird mit 15 ccm absolutem Alkohol überschichtet. Nach kurzem Stehen ist der größte Teil des Ketons in Lösung gegangen. Jetzt wird durchgemischt und die Mischung $2\,^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Der Natriumcyanessigester geht rasch in Lösung. Der Alkohol wird zum größten Teil abdestilliert, die hinterbleibende Lösung mit Wasser verdünnt und die hierbei auftretende ge-

ringfügige Trübung durch Ausschütteln mit Äther beseitigt. Die klare, schwach alkalisch reagierende Flüssigkeit wird mit 25 ccm 5 n. Schwefelsäure angesäuert. Die hierdurch entstehende ölige Ausscheidung erstarrt beim Stehen über Nacht zum größten Teil krystallinisch. Die Krystallisation ist nach zweitägigem Stehen beendet. Das Reaktionsprodukt wird von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, mit Wasser ausgewaschen und mit Äther angerührt. Es hinterbleiben 13,1 g als schneeweiße, derbe Krystallmasse. Ausbeute 53,8 % d. Th.

Zur Reinigung wird die Substanz in der 10-fachen Menge heißen Methanols gelöst. Die Lösung wird mit der $7\frac{1}{2}$-fachen Menge Wasser versetzt und liefert beim Erkalten 12 g reines Nitril.

Ein Versuch, bei dem das gebildete Natriumsalz durch Äther gefällt wurde, lieferte das Nitril in einer Ausbeute von 36 % als Rohprodukt und in einer Ausbeute von 33 % als reine Substanz. Die Kondensation mit festem Cyanessigester ergab eine Ausbeute von 14,7 %. Die Änderung der Reihenfolge der Zusätze in der Weise, daß zur Natriumäthylatlösung zuerst das Keton und dann Cyanessigester gefügt wurde, lieferte kein Nitril.

4,964 mg Subst.: 12,715 mg $CO_2$, 2,560 mg $H_2O$. — 4,607 mg Subst.: 1,67 ccm 0,01 n. NaOH (Faktor 1,463).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{15}H_{15}NO_3$ (257,2) | Ber. | C 70,0 | H 5,9 | N 5,4 |
| | Gef. | „ 70,0 | „ 5,8 | „ 5,3 |

Das Nitril krystallisiert in weißen, kreidigen Drusen prismatischer Krystalle. Sie schmelzen bei 173° (unkorr.) zu einer gelben Flüssigkeit.

Eisen(III)chlorid färbt die Substanz in alkoholischer Lösung grünlichbraun. Die Lösung wird beim Stehen tief olivgrün.

Von konz. Schwefelsäure wird sie mit gelber Farbe gelöst. Die Lösung wird beim Erhitzen braun.

Verdünnte Lösungen von Ammoniak, Natriumcarbonat und Natriumhydroxyd lösen die Substanz spielend. Die Lösungen färben sich beim Stehen an der Luft violett.

Pyridin löst spielend. Die Lösung dunkelt langsam, zunächst gelb, dann violett nach.

In kaltem Methanol und Äthanol ist die Substanz in der Kälte leicht löslich. Aceton löst sie spielend. In Eisessig

und Essigäther ist sie in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich. In Äther, Chloroform, leichtem Petroläther und Benzol ist sie auch in der Wärme kaum löslich.

Sie ist wenig löslich in heißem Wasser. Die Lösung reagiert gegen Lackmus sauer.

O-Methylester. 2,6 g Nitril werden mit 13 ccm Methylalkohol und 1,3 ccm konz. Schwefelsäure übergossen. Es findet Lösung statt, und nach kurzer Zeit krystallisiert das Reaktionsprodukt aus. Die Reaktion wird durch 1-stündiges Kochen unter Rückfluß beendet. Nach 5-stündigem Stehen im Eisschrank werden 2,5 g O-Methylester erhalten.

Zur Reinigung wird die Substanz aus 250 ccm heißen Methanols umgelöst. Beim Erkalten waren 1,5 g, aus der Mutterlauge 0,2 g reiner O-Methylester erhalten.

4,973 mg Subst.: 12,910 mg $CO_2$, 2,860 mg $H_2O$. — 3,912 mg Subst.: 1,37 ccm 0,01 n-NaOH (Faktor 1,463). — 3,239 mg Subst.: 5,236 mg AgJ.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{16}H_{17}NO_3$ (271,2) | Ber. | C 70,8 | H 6,3 | N 5,2 | $CH_3O$ 22,8 |
| | Gef. | „ 70,8 | „ 6,4 | „ 5,1 | „ 21,4 |

Die Substanz krystallisiert in großen, glitzernden Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 195—196° (unkorr.).

Sie gibt mit Eisen(III)chlorid keine Farbenreaktion und wird von konz. Schwefelsäure farblos gelöst.

Sie ist in wäßriger Natronlauge nicht löslich, löst sich jedoch in methylalkoholischer Natronlauge. In Pyridin ist sie spielend löslich.

Sie ist in kaltem Aceton leicht löslich, ziemlich löslich in kaltem Chloroform, leicht löslich in warmem. In Methanol, Äthanol, Eisessig, Essigäther und Benzol ist sie in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich und krystallisiert aus diesen Lösungsmitteln beim Erkalten. In Äther und leichtem Petroläther ist sie kaum löslich.

## III. Autoxydation von 2-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexandion(4,6)-nitril(1) und von 2-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexandion(4,6)-methyl(5)-nitril(1)

Tab. 1 zeigt die Sauerstoffaufnahme von 2-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexandion(4,6)-nitril(1) (Nitril I) und seines Me-

thyl(5)-derivates (Nitril II) in alkalischer Lösung. $M_{O_2}$ bedeutet die pro Mol Substanz aufgenommene Menge $O_2$ in Kubikmillimetern.

$$M_{O_2} = \frac{\text{cmm} \times \text{Mol.-Gew.}}{\text{Subst. (mg)}} \times 10^3.$$

Tabelle 1[1])

| Autoxydation von Nitril I. Hauptraum: 2 ccm n. Natronlauge. Anhang: 8,5 mg Subst. in 0,2 ccm Wasser. Gasraum: Luft. $t = 37{,}5°$. | | | Autoxydation von Nitril II. Hauptraum: 2 ccm n. Natronlauge. Anhang: 11,1 mg Subst. in 0,2 ccm Wasser. Gasraum: Luft. $t = 37{,}5°$. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Zeit (Min.) | $O_2$ (cmm) | $10^{-5} \times M_{O_2}$ | Zeit (Min.) | $O_2$ (cmm) | $10^{-5} \times M_{O_2}$ |
| 10 | 110 | 31 | 10 | 71 | 16 |
| 20 | 235 | 67 | 20 | 130 | 30 |
| 40 | 472 | 135 | 40 | 230 | 53 |
| 62 | 690 | 197 | 62 | 345 | 80 |
| 97 | 910 | 260 | 97 | 474 | 110 |
| 120 | 984 | 281 | 120 | 559 | 129 |
| 157 | 1078 | 301 | 157 | 680 | 154 |
| 200 | 1143 | 327 | 200 | 810 | 188 |
| 220 | 1165 | 333 | 220 | 865 | 200 |
| 540 | 1342 | 384 | 540 | 1430 | 331 |

Die der Tab. 1 entsprechenden Kurven der molaren Autoxydation von Nitril I und II zeigt Fig. 1 auf der folgenden Seite.

## IV. Katalytische Hydrierung der O-Methylester des 2-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexandion(4,6)-nitrils(1) und des 2-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexandion(4,6)-methyl(5)-nitrils(1)

Die katalytische Hydrierung von Nitril I wurde mit 0,966 mg Substanz in 2 ccm Alkohol im Hauptraum und mit 50 mg $Pd–BaSO_4$ in 0,2 ccm Alkohol im Anhang bei 20° ausgeführt.

Für Nitril II waren die entsprechenden Mengen 1,000 mg Substanz in 2 ccm Alkohol im Hauptraum, 50 mg $Pd–BaSO_4$ in 0,2 ccm im Anhang. $t = 20°$.

---

[1]) Ich bin Herrn Dr. H. A. Krebs für die Ausführung der manometrischen Messungen zu Dank verpflichtet.

Fig. 2 zeigt die molare Wasserstoffaufnahme der beiden Nitrile.

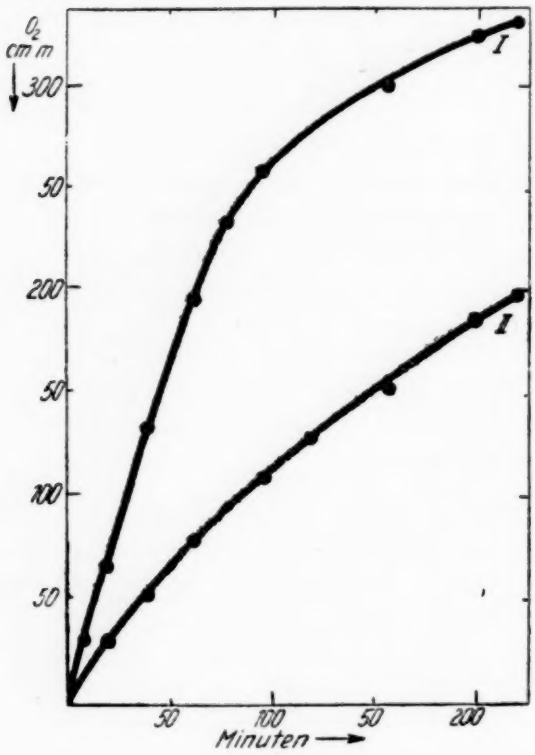



Fig. 1
Kurve I: Molare Autoxydation von Nitril I
Kurve II: Molare Autoxydation von Nitril II

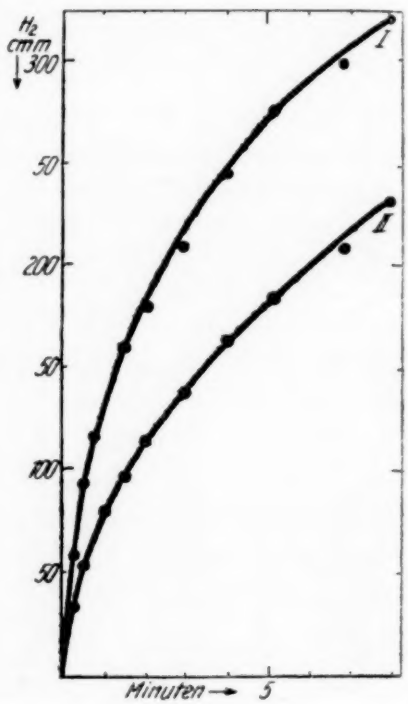



Fig. 2
Kurve I: Molare $H_2$-Aufnahme von Nitril I
Kurve II: Molare $H_2$-Aufnahme von Nitril II

Mitteilung aus dem Biochem. Institut d. Universität Cambridge, England

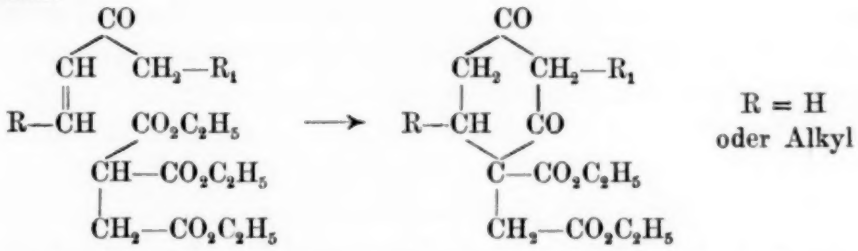
# Zur Kenntnis der Dihydroresorcine

## III. Kondensation von Anisalaceton und α-Methyl-α'-anisalaceton mit Äthan-α,α',β-tricarbonsäure-triäthylester

Von **E. Friedmann**

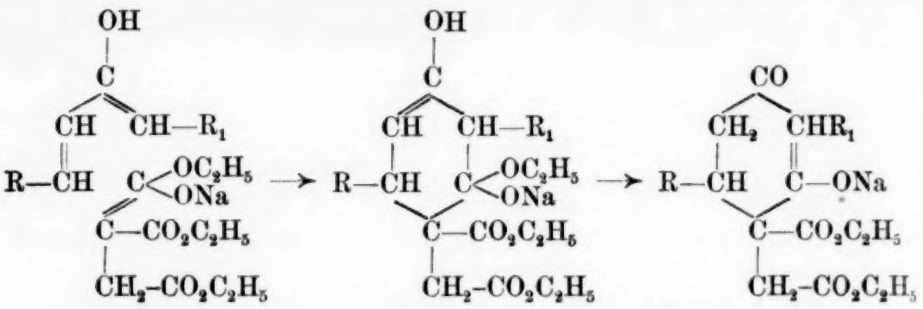
(Eingegangen am 18. Mai 1936)

Äthan-α,α',β-tricarbonsäuretriäthylester kann zur Darstellung von substituierten Dihydroresorcinderivaten benutzt werden:




Die Kondensation der ungesättigten Ketone mit Äthantricarbonsäureester wird mittels Natriumäthylat ausgeführt. Die primäre Reaktion ist die Bildung der Natriumverbindung des substituierten Malonesters. Diese kann als metallorganische Verbindung oder als Natriumenolat aufgefaßt werden. Nach jeder der beiden Formulierungen fehlt in der Natriumverbindung anlagerungsfähiger Wasserstoff. Die Reaktion wird leicht verständlich, wenn sie als 1,4-Addition an das Enolat des ungesättigten Ketons dargestellt wird. Es ist nachgewiesen, daß dieses enolasitionsfähig ist[1]) (vgl. folgende Formeln auf S. 80 oben).

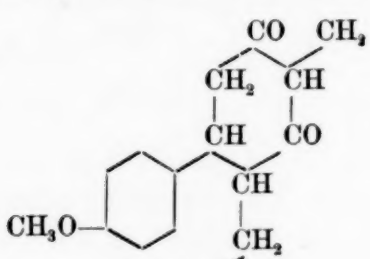
[1]) R. E. Lutz u. F. N. Wilder, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 1193 (1934).



Wie die Bildung von Dihydroresorcinderivaten aus Zimtsäureester und Acetessigester[1]) zeigt, ist die obige Deutung nicht allgemein anwendbar.

Die Reaktion wurde an zwei Beispielen, R = H, R = $CH_3$, untersucht.

Die Einwirkung von kalter, wäßriger Natronlauge auf die Kondensationsprodukte führt zur Verseifung einer der beiden Estergruppen. Unter diesen Bedingungen wird, wie nachgewiesen[2]), die $\beta$-ständige Estergruppe hydrolysiert. Die gebildeten Estersäuren wurden isoliert. Sie spalten beim Erhitzen, nicht beim Kochen mit Essigsäure, Kohlensäure ab und geben in guter Ausbeute Dihydroresorcinderivate, die in Stellung 1 durch Essigsäureester substituiert sind:



Versuche, diese Substanzen zu hydrierten Phenathrenderivaten zu cyclisieren, haben bisher keinen Erfolg gehabt.

---

[1]) Michael, dies. Journ. [2] **35**, 353 (1887); D. Vorländer, Ann. Chem. **294**, 302 (1897).

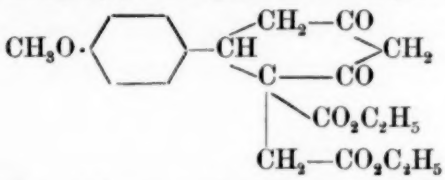
[2]) E. Friedmann, dies. Journ. [2] **146**, 68 (1936).

* * *

## Experimenteller Teil

### I.

1. 2-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexandion(4,6)-carboxäthyl(1)-essigsäure-äthylester(1),



2,3 g Natrium, 35 ccm absoluter Alkohol, 26 g Äthantricarbonsäureester und 17,5 g Anisalaceton werden im Ölbade von 115° 2—4 Stunden im Sieden gehalten. Nach Abdestillieren des Alkohols wird der zähe, hellgelbe Rückstand mit 200 ccm Wasser emulgiert. Die wäßrige, alkalisch reagierende Flüssigkeit wird dreimal mit Äther ausgeschüttelt und liefert beim Ansäuern mit 30 ccm Essigsäure von 33 % ein schweres, orangegelbes Öl, das in Äther aufgenommen wird. Die mit entwässertem Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung hinterläßt nach Abdestillieren des Äthers einen öligen Rückstand, der unter vermindertem Druck destilliert wird. Er geht bei 247—248°/11 mm bis auf einen geringen Rest konstant und ohne Zersetzung als stark viskoses Öl über (15,4 g).

Die Ausbeuten an einmal destillierter, öliger Substanz waren 41 und 40,4 %, bei Verarbeitung größerer Ansätze 33 % d. Th.

Das ölige Destillat wird mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols verrieben. Hierbei erstarrt der Ester sofort krystallinisch unter Wärmeentwicklung. Es werden 80 % des öligen Esters als farbloses, gut krystallisiertes Produkt erhalten.

Wird auf die Destillation des Rohproduktes verzichtet und dieses sofort mit Alkohol angerieben, so beträgt die Ausbeute an krystallisiertem Ester 23 % d. Th.

Zur Analyse wurde die Substanz aus der $1\frac{1}{2}$-fachen Menge Alkohol von 97 % umgelöst.

3,429, 3,488 mg Subst.: 8,000, 8,145 mg $CO_2$, 1,950, 1,950 mg $H_2O$.

$C_{20}H_{24}O_7$ (376) Ber. C 63,8 H 6,4 Gef. C 63,6, 63,7 H 6,4, 6,3

0,3407 g Subst. verbrauchten in wäßrig-alkoholischer Lösung 9,10 ccm 0,1 n. NaOH, ber. 9,06 ccm.

$C_{20}H_{24}O_7$ Ber. Äquiv.-Gew. 376 Gef. Äquiv.-Gew. 375

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast:

0,246, 0,430 mg Subst.: 2640, 4,208 mg Campher: $\Delta = 9{,}6^0$, $\Delta = 10{,}2^0$.

$C_{20}H_{24}O_7$ Ber. Mol.-Gew. 376 Gef. Mol.-Gew. 369, 381

Die Substanz krystallisiert in farblosen, durchsichtigen Prismen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 82,5° (unkorr.).

Sie ist leicht löslich in verdünnten Alkalien, spielend löslich in Pyridin.

In Methanol und Äthanol ist sie in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich. Aus beiden Lösungsmitteln kann sie gut umkrystallisiert werden.

In Petroläther ist sie auch in der Wärme kaum löslich. In den übrigen, gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln ist sie bereits in der Kälte leicht löslich.

Mit Eisen(III)chlorid gibt sie in äthylalkoholischer Lösung eine intensive, rotviolette Färbung. Konz. Schwefelsäure löst sie fast farblos. Die Lösung wird beim Erhitzen gelb, später granatrot, schließlich braunrot.

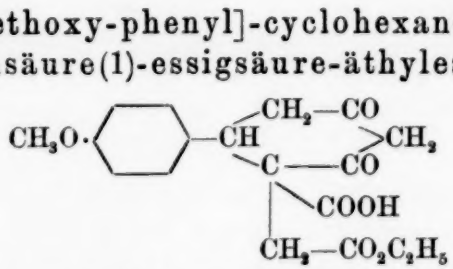
Sie destilliert unzersetzt bei 243°/11 mm. Aus 5 g durch Krystallation aus dem Rohöl gewonnener Substanz wurden 4 g einmal destilliertes Produkt erhalten. Es war identisch mit dem Ausgangsmaterial.

4,929, 3,725 mg Subst.: 11,555, 8,715 mg $CO_2$, 2,840, 2,120 mg $H_2O$.

$C_{20}H_{24}O_7$ (376) Ber. C 63,8 H 6,4 Gef. C 63,9, 63,8 H 6,4, 6,4

Bei der katalytischen Hydrierung von 1,156 mg Substanz in 0,2 ccm Alkohol mit 150 mg Pd–$BaSO_4$ in 2 ccm Alkohol wurde bei 20° innerhalb von 60 Minuten kein Wasserstoff aufgenommen.

### 2. 2-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexandion(4,6)-carbonsäure(1)-essigsäure-äthylester(1)



9,4 g Diester $C_{20}H_{24}O_7$ werden in 75 ccm Wasser, das 3 g Ätznatron (3 Mol, statt 2 Mol) enthält, eingetragen. Die klare

Lösung wird nach Stehen über Nacht im Scheidetrichter mit 30 ccm 5 n. Schwefelsäure angesäuert und die farblose, halbfeste Ausscheidung mit Äther aufgenommen. Die ätherische, mit Natriumsulfat getrocknete Lösung liefert einen öligen Rückstand, der nach mehrtägigem Stehen vollständig krystallinisch erstarrt. Die Ausbeute ist annähernd die theoretische (8,5 g statt 8,7 g, Schmp. 132—133°, unkorr.).

Zur Reinigung wird die Substanz aus der 10-fachen Menge Methanol von 50% umgelöst.

5,262, 4,397 mg Subst.: 12,010, 10,020 mg $CO_2$, 2,760, 2,325 mg $H_2O$.
$C_{18}H_{20}O_7$ (348) Ber. C 62,0 H 5,7 Gef. C 62,2, 62,1 H 5,9, 5,9

0,1850 g Substanz verbrauchten in wäßrig-alkoholischer Lösung 10,69 ccm 0,1 n. NaOH. Ber. 2 NaOH 10,62 ccm 0,1 n. NaOH.

$C_{18}H_{20}O_7$ Ber. Äquiv.-Gew. 348. Gef. Äquiv.-Gew. 346.

0,212 mg Subst.: 2,600 mg Campher: $\Delta$ 10,2°.

$C_{18}H_{20}O_7$ Ber. Mol.-Gew. 348. Gef. Mol.-Gew. 320.

Die Substanz krystallisiert in farblosen, breiten Nadeln, die bei 134° (unkorr.) schmelzen.

Sie ist leicht löslich in kohlensauren und fixen Alkalien. In Pyridin ist sie spielend löslich.

In Benzol und Toluol ist sie in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich. Beide Lösungsmittel eignen sich zum Umkrystallisieren. In den übrigen, gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln ist sie bereits in der Kälte leicht löslich, in Petroläther ist sie auch in der Wärme unlöslich.

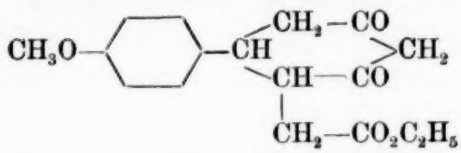
Sie löst sich in der Wärme in der 10-fachen Menge Essigsäure von 34%. Beim Erkalten krystallisiert die Estersäure zum größten Teil (1,6 g von 2 g) unverändert aus. Die Mischschmelzprobe der aus Essigsäure umkrystallisierten Substanz mit dem Ausgangsmaterial zeigt keine Depression des Schmelzpunktes.

Sie gibt mit Eisen(III)chlorid in äthylalkoholischer Lösung eine tiefviolette Farbenreaktion.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt spaltet sie Kohlensäure ab.

Nach längerem Aufbewahren färbt sich die Substanz schwach rosa.

### 3. 2-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexandion(4,6)-essigsäureäthylester(1),



12,9 g Estersäure $C_{18}H_{20}O_7$ werden durch $1\,^1/_2$-stündiges Erhitzen im Ölbade von 140—160° decarboxyliert. Das Reaktionsprodukt geht bei 229—231°/11 mm als hellgelbes, visköses Öl (10 g) über. Nochmalige Rektifikation innerhalb eines Grades liefert bei 228,5—229,5°/11 mm 9,5 g ölige Substanz.

9,5 g Öl werden in 30 ccm Eisessig in der Kälte gelöst. Die Lösung wird bei Zimmertemperatur tropfenweise mit Wasser bis zur eben wahrnehmbaren Trübung versetzt. Nach Stehen über Nacht wird eine prächtige Krystallisation stäbchenförmiger Krystalle erhalten, die sich bei erneutem, vorsichtigem Zusatz von Wasser vermehrt. Nach erfolgter Klärung wird wieder Wasser hinzugefügt und dies fortgesetzt, bis Wasser keine weitere Trübung hervorruft. Die Krystallisation ist in 3—4 Tagen beendet. Es werden 9,1 g krystallinisches Produkt erhalten.

Gelegentlich krystallisiert das rektifizierte Öl nach längerem Aufbewahren. Die Krystallisation ist jedoch unvollständig. Die erhaltenen Krystalle wurden als Impfmaterial bei der Krystallisation aus Eisessig benutzt.

Zur Analyse wurde die Substanz zweimal aus Methanol und Wasser in der für die Krystallisation aus Eisessig–Wasser beschriebenen Weise umkrystallisiert.

3,962, 3,906 mg Subst.: 9,725, 9,580 mg $CO_2$, 2,380, 2,355 mg $H_2O$.

$C_{17}H_{20}O_5$ (304) Ber. C 67,1 H 6,6 Gef. C 66,9, 66,9 H 6,7, 6,7

0,1378 g Subst. verbrauchten in wäßrig-alkoholischer Lösung 4,59 ccm 0,1 n. NaOH. Ber. für 1 NaOH 4,53 ccm 0,1 n. NaOH.

$C_{17}H_{20}O_5$ Ber. Äquiv.-Gew. 304 Gef. Äquiv.-Gew. 300

Die Analyse des Öls ergab keine stimmenden Analysen.
(Gef. C 65,1, 651 H 6,2, 6,1).

Die Substanz krystallisiert in farblosen, langen Nadeln, die nach vorherigem Erweichen bei 71—72° (unkorr.) schmelzen.

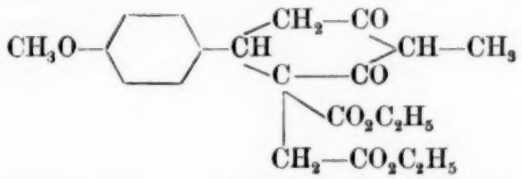
Sie ist in kohlensauren und fixen Alkalien, sowie in Pyridin leicht löslich. In den gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln ist sie bereits in der Kälte leicht löslich. In Petroläther ist sie schwer löslich.

Mit Eisen(III)chlorid gibt sie in äthylalkoholischer Lösung eine braunrote Farbenreaktion.

Bei der fraktionierten Krystallisation der Substanz wurden zwei scheinbar verschiedene Krystallformen beobachtet: feine, lange, garben- oder büschelförmig angeordnete Nadeln und kurze, derbe, breite, vierseitige Flächen aufweisende Gebilde, deren Trennung nur durch Auslese unter der Lupe und nur in unvollständiger Weise gelang.

## II.

1. 2-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexandion(4,6)-methyl(5)-carboxäthyl(1)-essigsäureäthylester(1),



3,1 g Natrium in 45 ccm absolutem Alkohol werden mit 33 g Äthantricarbonsäureester und 25,5 g $\alpha$-Methyl-$\alpha'$-anisalaceton 4 Stunden im Ölbade von 120° erhitzt. Die gelbe, trübe, stark verdickte Reaktionsmasse wird nach dem Erkalten mit 150 ccm Wasser versetzt und das ausfallende Öl mit Äther aufgenommen. Der Ätherextrakt liefert nach dem Trocknen über entwässertem Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers ein hellgelbes Öl, das unter vermindertem Druck fraktioniert wird. Die Hauptmenge (13,1 g) geht bei 246 bis 250°/11 mm als schwach gelbes, viscöses Öl über. Dieses sondert beim Stehen 1 g Krystalle ab, die durch Äther, in dem sie schwer löslich sind, von dem Reaktionsprodukt getrennt werden. Das nach Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Öl wird erneut fraktioniert. Nach 4-maliger Rektifikation geht die Substanz bei 243—245°/11 mm als viscöses Öl über, das keine Neigung zur Krystallisation zeigt. Es wurde, wie die Analysen zeigen, nicht rein erhalten.

4,427, 3,640 mg Subst.: 10,170, 8,400 mg $CO_2$, 2,460, 2,105 mg $H_2O$.
$C_{21}H_{26}O_7$ (390) Ber. C 64,6 H 6,8 Gef. C 62,7, 62,9 H 6,2, 6,5

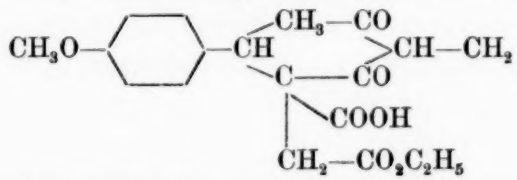
0,2059 g Subst. verbrauchten in wäßrig-alkoholischer Lösung 5,34 ccm 0,1 n. NaOH. Ber. für 1 Mol NaOH 5,28 ccm.

$C_{21}H_{26}O_7$ Ber. Äquiv.-Gew. 390 Gef. Äquiv.-Gew. 385

Die Substanz ist in den gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln bereits in der Kälte leicht löslich. In leichtem Petroläther ist sie auch in der Wärme schwer löslich.

Sie gibt mit Eisen(III)chlorid in äthylalkoholischer Lösung eine intensive, violette Farbenraktion.

2. 2-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexandion(4,6)-methyl(5)-carbonsäure(1)-essigsäureäthylester(1),



5,8 g Diester $C_{21}H_{26}O_7$ werden mit 50 ccm n. Natronlauge $2\,^1/_2$ Tage digeriert. Lösung erfolgt langsam. Zusatz von 75 ccm n. Schwefelsäure fällt das Reaktionsprodukt als Öl, das nach 2 Tagen zu krystallisieren beginnt. Es ist nach 7 Tagen durchkrystallisiert. Die Krystalle werden abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Ausbeute 5,2 g (ber. 5,23 g).

Zur Analyse wird die Substanz 2-mal aus der 12—15-fachen Menge Methanol von 50% umgelöst.

3,735, 4,023 mg Subst.: 8,470, 9,155 mg $CO_2$, 2,030, 2,180 mg $H_2O$.
$C_{19}H_{22}O_7$ (362) Ber. C 62,9 H 6,1 Gef. C 62,0, 62,1 H 6,1, 6,1

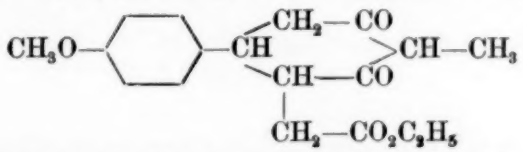
0,1852 g Subst. verbrauchten in wäßrig-alkoholischer Lösung 10,24 ccm 0,1 n. NaOH. Ber. für 2 NaOH 10,17 ccm.

$C_{19}H_{22}O_7$ Ber. Äquiv.-Gew. 362 Gef. Äquiv.-Gew. 358

Die Substanz krystallisiert prächtig in breiten Nadeln, die bei 127° (unkorr.) unter Kohlensäureentwicklung schmelzen. Sie ist in kohlensauren und fixen Alkalien, sowie in Pyridin leicht löslich. Die meisten der gebräuchlichen, organischen Lösungsmittel lösen sie bereits in der Kälte leicht. Nur in Toluol ist sie in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich und krystallisiert aus diesem Lösungsmittel beim Erkalten.

In leichtem Petroläther ist sie auch in der Wärme schwer löslich.

3. 2-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexandion(4,6)-methyl(1)-essigsäure-äthylester(1),



3 g Estersäure $C_{19}H_{22}O_7$ werden durch $1\frac{1}{2}$-stündiges Erhitzen im Ölbade von 150° decarboxyliert. Das erhaltene Öl geht bei 234—235°/11 mm als hellgelbes, viscöses Öl über. Ausbeute 2,2 g, entsprechend 83,5% d. Th.

2,2 g öliges Reaktionsprodukt werden in 6,6 ccm Eisessig gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Wasser, wie für die Krystallisation des Esters $C_{17}H_{20}O_5$ beschrieben, zur Krystallisation gebracht. Es werden 2,1 g krystallinische, vakuumtrockne Substanz erhalten.

Der Schmelzpunkt des Rohproduktes liegt unscharf bei 59° bis 62° (unkorr.). Es scheint ein Gemisch isomerer Substanzen vorzuliegen. Ihre Trennung wurde nicht ausgearbeitet.

Zur Analyse wurde das Rohprodukt aus Methylalkohol umgelöst.

2,387 mg Subst.: 5,950 mg $CO_2$, 1,500 mg $H_2O$.

$C_{18}H_{22}O_5$ (318,3) Ber. C 67,9 H 7,0 Gef. C 68,0 H 7,0

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität in Prag

# Über die Pyridyl-amino-methane

Von **Roderich Graf**

(Eingegangen am 7. Mai 1936)

Vor 2 Jahren konnte ich zeigen, wie sich auf die hydrierend-reduzierende Wirkung der Chromosalze eine allgemein anwendbare Methode zur Überführung von Nitrilen in die entsprechenden primären Amine gründen läßt[1]). Außer dem bereits letzthin kurz beschriebenen 2-Pyridyl-amino-methan wurden jetzt auch die beiden stellungsisomeren Verbindungen erhalten. Ferner wurden 2-Methyl-5-cyan-pyridin, 2,6-Dicyan-pyridin und 2-Cyanchinolin erfolgreich nach der neuen Methode hydriert, die noch insofern eine Verbesserung erfuhr, als die Reduktion statt mit einer alkoholischen, ebenso gut mit einer wäßrigen Aufschwemmung von Chromoacetat durchgeführt werden kann. Nur bei höher schmelzenden oder in Wasser sehr schwer löslichen Nitrilen ist Arbeiten in alkoholischer Lösung vorzuziehen.

Die neuen Basen wurden durch eine Reihe einfacher Salze und Derivate charakterisiert. Bemerkenswert ist, daß in den Chloroplatinaten und den Chlorauraten dieser Basen im Gegensatz zu denen der nächst nieder homologen Aminopyridine[2]) beide Stickstoffatome als Liganden dieser Komplexe fungieren unter Bildung der Verbindungstypen (Base).$H_2PtCl_6$ und (Base) . 2 $HAuCl_4$.

Das 2-Pyridyl-amino-methan zeigt als $\alpha$-Derivat gewisse Eigentümlichkeiten, die sich auf die durch die Nachbarschaft

---

[1]) R. Graf, dies. Journ. [2] **140**, 39 (1934).

[2]) H. Meyer, Monatsh. Chem. **15**, 175 (1894); Th. Curtius u. E. Mohr, Ber. **31**, 2494 (1898).

des Pyridinstickstoffs bewirkte verringerte Haftfestigkeit der Aminogruppe am Methankohlenstoffatom zurückführen lassen. So wird die Base durch überschüssiges Chromoacetat leicht in 2-Picolin und Ammoniak gespalten. Auffällig waren auch die Zersetzungserscheinungen, welche die Base beim Stehen an der Luft zeigt. Während nämlich Benzylamin nahezu vollkommen und auch die anderen untersuchten Pyridylaminomethane weitgehend gegen Luftsauerstoff unempfindlich sind, erleidet die Base unter Aufnahme von Sauerstoff einen Zerfall in Ammoniak und Pyridin-2-aldehyd, der zwar größtenteils weiter verharzte, jedoch immerhin als Phenylhydrazon faßbar war.

Im Verhalten gegen Thionylchlorid schließen sich die Basen dem Benzylamin[1]) an und liefern mit diesem Reagens die entsprechenden Aldehyde.

Die Pyridyl-amino-methane sind durch Umsetzung ihrer Chlorhydrate mit Silbernitrit in guter Ausbeute in die zugehörigen Alkohole überführbar. Anschließend an die Darstellung dieser zum Teil noch nicht beschriebenen Carbinole wurde noch das bisher unbekannte 3-Pyridyl-dimethyl-carbinol dargestellt, von welchem einige Derivate wegen erwarteter anästhetischer Eigenschaften näher untersucht wurden.

P. Gallagher[2]) hatte bei der Umsetzung von Benzylamin mit Nitrosobenzol Phenyl-benzyl-diazin erhalten. Bei Nacharbeitung dieser Versuche unter wenig veränderten Bedingungen beobachtete ich die Bildung von Ammoniak und Benzaldehyd. Dabei zeigte sich, daß die Menge des Ammoniaks annähernd jener entspricht, die unter der Annahme, daß 1 Mol Benzylamin 1 Mol Ammoniak liefert, zu erwarten war. Der Benzaldehyd wurde als Phenylhydrazon isoliert. Das Nitrosobenzol wurde bei der Reaktion anscheinend zu Azobenzol reduziert. Die nähere Untersuchung des andersartigen Reaktionsverlaufes ist noch nicht abgeschlossen, doch sei mitgeteilt, daß auch die Pyridyl-amino-methane mit Nitrosobenzol in alkoholischer Lösung Ammoniak und die entsprechenden Aldehyde liefern. Der Reaktionsverlauf scheint also ein ganz ähnlicher zu sein wie

---

[1]) A. Michaelis, Ann. Chem. **274**, 197 (1893).

[2]) Bull. Soc. chim. **29**, 687 (1921).

jener bei der Einwirkung von Luftsauerstoff auf das 2-Pyridyl-amino-methan:

$$C_5H_4N.CH_2.NH_2 + O = C_5H_4N.COH + NH_3.$$

Gelegentlich der Darstellung des 4-Cyan-pyridins wurden die zur Gewinnung der noch immer sehr schwer zugänglichen Isonicotinsäure angegebenen Verfahren [1]) experimentell verglichen und schließlich in der von W. Koenigs und G. Happe [2]) entdeckten, besonders leichten Kondensierbarkeit des 4-Picolins mit Formaldehyd zu Trimethylolpicolin und der leichten Oxydierbarkeit dieser Verbindung mit Salpetersäure ein Weg gefunden, der zu einem verhältnismäßig einfachen Verfahren zur Gewinnung selbst größerer Mengen reiner Isonicotinsäure ausgearbeitet wurde.

Zum Schluß wird am Beispiel des 2,4,6-Trichlor-benzonitrils und des 2,3,5,6-Tetra-chlor-4-cyan-pyridins gezeigt, daß sich die Hydrierung der Cyangruppe auch bei ungünstigen sterischen Verhältnissen durchführen läßt.

## Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Gertrud Perathoner und Max Tatzel)

### 2-Pyridyl-amino-methan

Das zur Darstellung des 2-Cyanpyridins benötigte Picolinsäureamid wird einfacher durch direkte Veresterung des rohen picolinsauren Kupfers (100 g) mit konz. Schwefelsäure (100 g) und Methylalkohol (100 ccm) und Umsetzung des Reaktionsgemisches nach Absaugen des ausgeschiedenen Kupfersulfats mit gepulvertem Ammoniumcarbonat und weiter mit konz. Ammoniak und nachfolgender Extraktion mit Chloroform erhalten. Ausbeute etwa 55 g.

20 g 2-Cyanpyridin wurden mit einer wäßrigen Aufschlemmung von Chromoacetat (aus 132 g Kaliumbichromat) in der bereits letzthin beschriebenen Apparatur in Wasserstoffatmosphäre unter Zutropfen einer konz. Lösung von 100 g Kaliumhydroxyd während einer halben Stunde bei gelindem Sieden des Reaktionsgemisches kräftig gerührt. Weitere Aufarbeitung wie früher. Erhalten 15 g Base, d. i. 73% d. Th. Das Gelingen der Reaktion ist vornehmlich von der angewandten

[1]) A. Pinner, Ber. **33**, 1227 (1900); R. Camps, Arch. f. Pharm. **240**, 357 (1902); F. B. Ahrens, Ber. **38**, 156 (1905).

[2]) Ber. **36**, 2909 (1903).

Chromoacetatmenge abhängig. Ein Überschuß spaltet die Base reduktiv in Ammoniak und 2-Picolin. Sdp.$_{12\,mm}$ 82°.

0,1002 g Subst.: 23,3 ccm N (20°, 747 mm) (van Slyke).

$C_6H_8N_2$ Ber. Amino-N 12,96 Gef. Amino-N 13,00

Die frisch destilliert nahezu farblose Base, die piperidinähnlichen Geruch zeigt, färbte sich bereits nach mehrtägigem Stehen in nur teilweise gefülltem, verschlossenem Gefäß gelb und zeigte dann deutlichen Ammoniakgeruch. Ein etwa 3 Monate lang so aufbewahrtes, stark gelbrot verfärbtes Präparat von intensivem Ammoniakgeruch wurde innerhalb der Grenzen 80 bis 100° (Hauptmenge), 100—115° (wenig), 115—140° (sehr wenig) im Vakuum fraktioniert. Dabei hinterblieb eine beträchtliche Menge eines harzigen Rückstandes. Sowohl die erste Fraktion, die hauptsächlich unveränderte Base enthielt, wie auch die zweite Fraktion gab auf Zusatz einer essigsauren Lösung von Phenylhydrazin einen gelben flockigen Niederschlag. Die erhaltene Substanz wurde nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol durch Schmp. 173° und Analyse als das Phenylhydrazon des Pyridin-2-aldehyds[1]) erkannt.

0,0130 g Subst.: 2,42 ccm N (20°, 745 mm).

$C_{12}H_{11}N_3$ Ber. N 21,32 Gef. N 21,26

Einwirkung von Nitrosobenzol: 1 g Base wurde in wenig Alkohol gelöst und eine ebensolche Lösung von 0,86 g Nitrosobenzol zugesetzt. Die anfangs grüne Lösung wurde nach längerem Stehen, rascher beim Erwärmen rotbraun und zeigte dann starken Ammoniakgeruch. Nun wurde mit Wasser verdünnt und zur Vertreibung des Alkohols und etwas unveränderten Nitrosobenzols teilweise abdestilliert. Der filtrierte Kolbenrückstand gab nach Zusatz einer Lösung von Phenylhydrazinchlorhydrat beim Erwärmen einen reichlichen gelben flockigen Niederschlag. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle wurden 0,3 g gelbe, glänzende Nädelchen vom Schmp. 174° erhalten. Die Substanz löste sich in konz. Schwefelsäure, die eine Spur Kaliumbichromat gelöst enthielt, mit intensiv blau-violetter Farbe. Diese auch bei anderen Pyridinaldehyd-phenylhydrazonen beob-

[1]) G. Lénárt, Ber. 47, 809 (1914).

achtete Reaktion [1]), sowie die sonstigen Eigenschaften und eine Stickstoffbestimmung bestätigten die Identität mit dem oben erhaltenen Pyridin-2-aldehyd-phenylhydrazon.

Einwirkung von Thionylchlorid: 1,5 g Base gelöst in 10 ccm Äther wurden mit 5,5 g Thionylchlorid, verdünnt mit 20 ccm Äther, langsam unter Kühlung versetzt. Der gelbrote Niederschlag wurde in 50 ccm 10-prozent. Natriumacetatlösung aufgenommen, von harzigen Verunreinigungen abfiltriert und mit Phenylhydrazin-chlorhydrat-Lösung bei gelinder Wärme ein gelber flockiger Niederschlag gefällt, der sich nach dem Umkrystallisieren in allen Eigenschaften als identisch mit obigem Phenylhydrazon erwies.

Chloroplatinat. Goldglänzende Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht löslich in heißem Wasser. Enthält 3 Mole Krystallwasser. Schmp. 245° (Verkohlung und Gasentwicklung) in der offenen, 220° in der geschlossenen Capillare nach Sintern ab 130°.

0,0574 g Subst.: 2,61 ccm N (23°, 738 mm). — 0,1017 g Subst.: 0,0349 g Pt. — 0,0960 g Subst.: 0,1472 g AgCl. — 0,1045 g Subst. verloren bei 100° 0,0098 g $H_2O$.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_6H_8N_2.H_2PtCl_6.3H_2O$ | Ber. N 4,90 | Pt 34,12 | Cl 37,19 | $H_2O$ 9,45 |
| | Gef. „ 5,09 | „ 34,31 | „ 37,94 | „ 9,38 |

Chloraurat. Gelbes Krystallmehl vom Schmp. 186°.

0,0451 g Subst.: 1,62 ccm N (24°, 744 mm). — 0,0740 g Subst.: 0,0408 g Au. — 0,0891 g Subst.: 0,1085 g AgCl.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_6H_8N_2.2AuCl_3$ | Ber. N 3,92 | Au 55,15 | Cl 29,75 |
| | Gef. „ 4,05 | „ 55,13 | „ 30,12 |

Die Substanz hatte, wie die Analyse zeigt, eine von den Chlorauraten der analogen Basen abweichende Zusammensetzung und unterschied sich von diesen durch den Mindergehalt von 2 Molen Chlorwasserstoff, obzwar die Fällung in verdünnt salzsaurer Lösung erfolgte.

Pikrat. Aus heißem Alkohol goldgelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 162° (Zers.).

Dibromhydrat. Aus der Base mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure. Schön ausgebildete derbe Krystalle vom Schmp. 234°. Zur Analyse wurde im Vakuum über Ätzkali getrocknet.

0,0238 g Subst.: 0,0342 g AgBr.

$C_6H_8N_2.2HBr$ Ber. Br 59,20 Gef. Br 61,15

---

[1]) R. Graf, dies. Journ. [2] **134**, 179 (1932); **138**, 235 (1933). Benzaldehyd-phenylhydrazon zeigt unter den gleichen Bedingungen nur eine sehr schwache, rasch verschwindende Blaufärbung.

Benzoylderivat. Über das Chlorhydrat durch Umsetzung der Base mit Benzoylchlorid in Benzol. Durch Vakuumdestillation (Siedepunkt$_{15}$ 235°) gereinigt dickes gelbliches Öl, das beim Anreiben mit Petroläther zu Krystallrosetten vom Schmp. 53° erstarrte. Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Wasser.

0,0274 g Subst.: 3,22 ccm N (25°, 748 mm).

$C_{13}H_{12}ON_2$ Ber. N 13,20 Gef. N 13,24

p-Nitrobenzoylderivat. Aus heißem Alkohol feine, schwach gelbliche Nädelchen vom Schmp. 136°. Löslich in heißem, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

0,0213 g Subst.: 3,08 ccm N (24°, 745 mm).

$C_{13}H_{11}O_3N_3$ Ber. N 16,34 Gef. N 16,28

p-Aminobenzoylderivat. Aus Vorigem durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Alkohol. Aus verdünntem Alkohol prächtige, farblose Blättchen vom Schmp. 94°. Sehr leicht löslich in heißem, weniger in kaltem Alkohol und heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser, Äther und Chloroform.

0,0225 g Subst.: 3,66 ccm N (27°, 747 mm).

$C_{13}H_{13}ON_3$ Ber. N 18,49 Gef. N 18,19

## Pyridin-2-carbinol

Umsetzung des 2-Pyridyl-amino-methans mit Nitrit in schwefelsaurer Lösung führte infolge Verharzung nur in unbefriedigender Ausbeute zum Carbinol. Geeigneter erwies sich das folgende Verfahren: 3,8 g Base wurden in 70 ccm n/2-Salzsäure gelöst, mit frisch gefälltem Silbernitrit (aus 7 g Silbernitrat) versetzt und die Stickstoffabspaltung durch gelindes Erwärmen und häufiges Umschütteln unterstützt. Nach nochmaliger Zugabe der gleichen Menge Salzsäure wurde vom Silberchlorid abfiltriert, zur Trockne abgedampft, das Carbinolchlorhydrat mit starker Lauge zerlegt und in Äther aufgenommen. Nach üblicher Aufarbeitung wurden 2,5 g Carbinol, d. i. 65% d. Th. vom Sdp.$_{12}$ 105° als klare ölige Flüssigkeit von schwachem Pyridingeruch erhalten. In naher Übereinstimmung mit den Angaben von Harries und Lénárt[1]) schmolz das Pikrat (dreimal aus heißem Alkohol umkrystallisiert goldgelbe, glänzende Blättchen) bei 158° und das Chloroplatinat (orangefarbene, derbe Kryställchen) bei 177°.

[1]) Ann. Chem. **410**, 107 (1915).

0,0941 g Subst.: 0,0278 g Pt. — 0,0492 g Subst.: 2,05 ccm N (24°, 740 mm).

$(C_6H_7ON)_2.H_2PtCl_6$ Ber. Pt 31,07 N 4,46 Gef. Pt 29,55 N 4,65

p-Nitrobenzoylderivat. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle lange, flache, büschelförmig vereinigte Nädelchen vom Schmp. 92°. Sehr leicht löslich in heißem, weniger in kaltem Alkohol, löslich in Äther, Chloroform, sehr wenig löslich in heißem Wasser.

0,0257 g Subst.: 2,57 ccm N (25°, 745 mm).

$C_{13}H_{10}O_4N_2$ Ber. N 10,81 Gef. N 11,22

p-Aminobenzoylderivat. Durch Reduktion des Vorigen mit Zinn in Salzsäure–Alkohol. Aus verdünntem Alkohol büschelförmig angeordnete Nädelchen vom Schmp. 79—80°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, Chloroform und heißem Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

0,0225 g Subst.: 2,47 ccm N (27°, 745 mm).

$C_{13}H_{12}O_2N_2$ Ber. N 12,27 Gef. N 12,24.

## 3-Pyridyl-amino-methan

Aus 110 g Kaliumbichromat dargestelltes Chromoacetat, 20 g 3-Cyanpyridin und 70 g Kaliumhydroxyd. Durchführung der Reaktion und Aufarbeitung analog wie früher. Nahezu farbloses Öl vom $Sdp._{14}$ 102—103°, das auch bei längerem Stehen im Eisschrank nicht krystallisierte. Ausbeute 6 g, d. i. 30% d. Th. Reagiert stark alkalisch, mischbar mit Wasser, Alkohol und, wenn völlig wasserfrei, mit Äther.

Dichlorhydrat. Durch Abdampfen mit überschüssiger Salzsäure. Schmp. 219—220°. Sehr leicht löslich in Wasser. Zur Analyse wurde im Vakuum über Ätzkali getrocknet.

0,1086 g Subst.: 0,1674 g AgCl.

$C_6H_8N_2.2\,HCl$ Ber. Cl 39,18 Gef. Cl 38,13

Chloroplatinat. In heißem Salzsäure-haltigem Wasser leicht, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche orangefarbene, derbe Kryställchen. Zersetzt sich unter Dunkelfärbung ab 280° und ist bei 300° noch nicht geschmolzen.

0,0526 g Subst.: 2,56 ccm N (20°, 735 mm). — 0,0579 g Subst.: 0,0220 g Pt. — 0,0516 g Subst.: 0,0870 g AgCl.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_6H_8N_2.H_2PtCl_6$ | Ber. N 5,41 | Pt 37,68 | Cl 41,07 |
| | Gef. „ 5,48 | „ 38,00 | „ 41,70 |

Chloraurat. Goldglänzende Blättchen mit 1 Mol. Krystallwasser. Schwer löslich in kaltem Wasser. Schmilzt nach vorheriger Dunkelfärbung bei 201—202° unter Aufschäumen.

0,0505 g Subst.: 1,52 ccm N (18°, 737 mm). — 0,0607 g Subst.: 0,0297 g Au. — 0,0593 g Subst.: 0,0906 g AgCl. — 0,0607 g Subst. verloren bei 110° 0,0015 g $H_2O$.

$C_6H_8N_2.2HAuCl_4.H_2O$ Ber. N 3,47 Au 48,92 Cl 35,20 $H_2O$ 2,24
Gef. „ 3,42 „ 48,93 „ 37,80 „ 2,47

p-Nitrobenzoylderivat. Aus Alkohol nahezu farblose Nädelchen vom Schmp. 188—189°. Löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem, nahezu unlöslich in Wasser.

0,0200 g Subst.: 2,88 ccm N (19°, 737 mm).

$C_{13}H_{11}O_3N_3$ Ber. N 16,35 Gef. N 16,36

## 6-Methyl-3-pyridyl-amino-methan

Aus 90 g Kaliumbichromat dargestelltes Chromoacetat, 18,5 g 6-Methyl-3-cyanpyridin [aus 6-Methylnicotinsäureamid[1]) und Phosphorpentoxyd, Schmp. 85° [2])] und 70 g Kaliumhydroxyd. $Sdp._{14}$ 118—120°. Erstarrte bald zu einer grobkrystallinen Masse. Erstarrungspunkt 63°. Ausbeute 10 g, d. i. 53% d. Th. Zieht beim Stehen an der Luft begierig Wasser an und zerfließt dabei. Leicht löslich in Wasser (unter Erwärmung) und Alkohol, löslich in trockenem Äther, sehr schwer löslich in feuchtem Äther, unlöslich in konz. Lauge.

0,0830 g Subst.: 16,9 ccm N (23°, 739 mm) (Van Slyke).

$C_7H_{10}N_2$ Ber. Amino-N 11,47 Gef. Amino-N 11,75

Dichlorhydrat. Aus wenig heißem Wasser feine Kryställchen vom Schmp. 247° (bei raschem Erhitzen und unter Zersetzung).

0,1507 g Subst.: 0,2126 g AgCl.

$C_7H_{10}N_2.2HCl$ Ber. Cl 36,36 Gef. Cl 34,90

Chloroplatinat. Orangefarbenes, in kalter verdünnter Salzsäure schwer lösliches Krystallpulver. Dunkelfärbung ab 220°, Zersetzung bei 240° (im vorgeheizten Apparat).

0,0610 g Subst.: 0,0224 g Pt. — 0,0806 g Subst.: 0,1291 g AgCl.

$C_7H_{10}N_2.H_2PtCl_6$ Ber. Pt 36,69 Cl 39,99 Gef. Pt 36,72 Cl 39,62

Chloraurat. Goldgelbe Blättchen. Leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser. Schmp. 199° (in der geschlossenen Capillare). Enthält 1 Mol. Krystallwasser.

---

[1]) R. Graf, dies. Journ. (2) **133**, 23 (1931).
[2]) C. Räth, Ann. Chem. **487**, 128 (1931).

0,0284 g Subst.: 0,93 ccm N (19, 738 mm). — 0,0520 g Subst.: 0,0250 g Au. — 0,0593 g Subst.: 0,0811 g AgCl. — 0,0520 g Subst. verloren bei 110° 0,0012 g $H_2O$.

$C_7H_{10}N_2.2HAuCl_4.H_2O$ Ber. N 3,40 Au 48,09 Cl 34,59 $H_2O$ 2,20
Gef. „ 3,71 „ 48,08 „ 33,83 „ 2,30

Benzoylderivat. Nach Schotten-Baumann. Aus heißem Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 121—122°. Löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in kaltem, nahezu unlöslich in Wasser.

0,0226 g Subst.: 2,52 ccm N (20°, 738 mm).

$C_{14}H_{14}ON_2$ Ber. N 12,40 Gef. N 12,61

p-Nitrobenzoylderivat. Aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle nahezu farbloses, feines Krystallpulver vom Schmp. 171°. Löslich in heißem Alkohol, wenig löslich in kaltem, nahezu unlöslich in Wasser.

0,0259 g Subst.: 3,59 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{14}H_{13}O_3N_3$ Ber. N 15,50 Gef. N 15,72

## 6-Methyl-pyridin-3-carbinol

Aus der Base mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung. $Sdp._{11}$ 140°. Erstarrte nach längerem Stehen krystallin, indessen gestattete die verhältnismäßig geringe Substanzmenge wegen ihrer Hygroskopizität keine genaue Schmelzpunktsbestimmung.

Chlorhydrat. Aus Vorigem durch Abdampfen mit Salzsäure. Zerfließt an der Luft. Wurde zur Analyse bis zur Gewichtskonstanz im Dampftrockenschrank getrocknet. Schmp. 102°.

0,1379 g Subst.: 0,1232 g AgCl.

$C_7H_9ON.HCl$ Ber. Cl 22,22 Gef. Cl 22,10

p-Nitrobenzoylderivat. Feine seideglänzende Blättchen vom Schmp. 136—138°. Löslich in heißem, schwerer in kaltem Alkohol, nahezu unlöslich in Wasser.

0,0250 g Subst.: 2,32 ccm N (20°, 738 mm).

$C_{14}H_{12}O_4N_2$ Ber. N 10,30 Gef. N 10,50

## 6-Methyl-pyridin-3-aldehyd-phenylhydrazon

Aus 6-Methyl-3-pyridyl-amino-methan und Thionylchlorid in Äther analog wie weiter oben beschrieben. Aus verdünntem Alkohol gelbe, glänzende Nädelchen, die 1 Mol Krystallwasser enthalten. Schmilzt in der geschlossenen Capillare bei raschem Erhitzen nach dem Sintern ab 98° klar bei etwa 115°. In

der offenen Capillare zeigte die Substanz den Schmp. 143–144°, den auch die bei 100° vorsichtig getrocknete Substanz zeigte.

0,0952 g Subst. verloren bei 100° 0,0081 g $H_2O$.

$C_{13}H_{13}N_3.H_2O$ Ber. $H_2O$ 7,86 Gef. $H_2O$ 8,50

0,0213 g Subst. (wasserfrei): 3,66 ccm N (20°, 752 mm).

$C_{13}H_{13}N_3$ Ber. N 19,90 Gef. N 19,81

## Darstellung der Isonicotinsäure

100 g einer zwischen 140—150° siedenden Pyridinfraktion wurden mit 200 g 40%igen Formaldehydlösung in der Druckflasche 50 Stunden lang im Wasserbadbombenofen erhitzt. Die nicht umgesetzten Pyridinbasen und die Hauptmenge des Formaldehyds wurden nun mit Wasserdampf übergetrieben und die im Destillierkolben verbliebene Lösung im Vakuum bis zur Syrupkonsistenz eingedampft. Der erhaltene Rückstand wurde nun ohne vorherige Isolierung des 4-Trimethylol-picolins mit 150 ccm rauchender Salpetersäure bis zur Beendigung der Entwicklung nitroser Gase gekocht und sodann die Hauptmenge der überschüssigen Salpetersäure vorsichtig abdestilliert. Es ist darauf zu achten, das Abdestillieren nicht zu weit zu treiben, da sonst infolge Überhitzung durch plötzlich einsetzende Oxydation unvollständig oxydierter Anteile die Gefahr völliger Verkohlung besteht. Die salpetersaure Lösung wurde weiter am Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt und das nach dem Erkalten ausgeschiedene Isonicotinsäure-Nitrat abgesaugt, das durch Umkrystallisieren aus heißer konz. Salpetersäure leicht zu reinigen ist. Letzteres wird zur Gewinnung der freien Säure mit der berechneten Menge Sodalösung zersetzt. Ausbeute etwa 10 g noch etwas gelb gefärbte Isonicotinsäure vom Schmelzpunkt etwa 308°, die durch Vakuumsublimation und nachheriges Umkrystallisieren aus heißem Wasser bis zum Schmp. 315° gereinigt werden kann.

## 4-Pyridyl-amino-methan

Aus 70 g Kaliumbichromat dargestelltes Chromoacetat, 10 g 4-Cyanpyridin, 50 g Kaliumhydroxyd. Nahezu farbloses stark lichtbrechendes Öl von piperidinartigem Geruch. Siedepunkt$_{11}$ 103°. Ausbeute 7 g, d. i. fast 70% d. Th. Mischbar

mit Wasser (unter Erwärmung), Alkohol und trocknem Äther. Reagiert stark alkalisch.

Chloroplatinat. Ockerfarbenes Krystallpulver, das sich ab 260° dunkel färbte und selbst bei 300° noch nicht geschmolzen war.

0,0366 g Subst.: 1,79 ccm N (21°, 744 mm). — 0,320 g Subst.: 0,0119 g Pt. — 0,0364 g Subst.: 0,0564 g AgCl.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_6H_8N_2.H_2PtCl_6$ | Ber. N 5,40 | Pt 37,68 | Cl 41,06 |
| | Gef. „ 5,55 | „ 37,18 | „ 38,32 |

Chloraurat. Hellgelbes Krystallpulver. Schmp. 190° (nach vorheriger Dunkelfärbung).

0,0546 g Subst.: 1,82 ccm N (24°, 738 mm). — 0,0140 g Subst.: 0,0070 g Au. — 0,0340 g Subst.: 0,0468 g AgCl.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_6H_8N_2.2HAuCl_4$ | Ber. N 3,55 | Au 50,04 | Cl 35,99 |
| | Gef. „ 3,72 | „ 50,00 | „ 34,05 |

Dibromhydrat. Krystallkrusten vom Schmp. 253° (Zers.).

0,0420 g Subst.: 0,0581 g AgBr.

$C_6H_8N_2.2HBr$ Ber. Br 59,21 Gef. Br 58,86

Monobromhydrat. Aus der Base mit einer unzureichenden Menge Bromwasserstoffsäure. Derbe, gedrungene Krystalle vom Schmelzpunkt 240° (Zers.).

0,0248 g Subst.: 3,32 ccm N (20°, 738 mm). — 0,0975 g Subst.: 0,0975 g AgBr.

$C_6H_8N_2.HBr$ Ber. N 14,82 Br 42,28 Gef. N 15,14 Br 42,55

Benzoylderivat. Über das Chlorhydrat durch Umsetzung der Base mit Benzoylchlorid in Benzol. $Sdp._{12}$ 240°. Aus wenig Chloroform rosettenförmig angeordnete Krystalle vom Schmp. 108°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, nahezu unlöslich in Wasser.

0,0406 g Subst.: 4,79 ccm N (23°, 748 mm).

$C_{13}H_{12}ON_2$ Ber. N 13,20 Gef. N 13,39

## Pyridin-4-aldehyd-phenylhydrazon

Aus der Base durch Umsetzung mit Nitrosobenzol oder mit Thionylchlorid analog wie bei früheren Beispielen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle gelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 175°. Die Bichromatschwefelsäure-Reaktion (intensiv violett), sowie der Analysenwert bestätigten das Vorliegen der noch nicht beschriebenen Substanz. Die Mischung mit Pyridin-2-aldehyd-phenylhydrazon von ganz ähnlichem Schmelzpunkt ergab eine bedeutende Depression.

0,0148 g Subst.: 2,81 ccm N (21°, 745 mm).

$C_{12}H_{11}N_3$ Ber. N 21,32 Gef. N 21,61

### Pyridin-4-carbinol

Aus dem Basenchlorhydrat durch Umsetzung mit Silbernitrit in der beim Pyridin-2-carbinol beschriebenen Weise. $Sdp._{12}$ 140—142°. Grobkrystalline Masse vom Erstarrungspunkt etwa 40°. Leicht löslich in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln. Riecht schwach pyridinartig.

Chlorhydrat. Über Ätzkali im Vakuum getrocknet krystalline Masse vom Schmp. 164° (Zers.).

0,0390 g Subst.: 0,0379 g AgCl.

$C_6H_7ON.HCl$ Ber. Cl 24,36 Gef. Cl 24,04

Chloroplatinat. Orangefarbenes Krystallpulver. Schmp. 220°.

0,0398 g Subst.: 1,57 ccm N (21°, 744 mm). — 0,0148 g Subst.: 0,0046 g Pt. — 0,0522 g Subst.: 0,0730 g AgCl.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $(C_6H_7ON)_2.H_2PtCl_6$ | Ber. N 4,46 | Pt 31,08 | Cl 33,87 |
| | Gef. „ 4,48 | „ 31,08 | „ 34,59 |

Chloraurat. Blaßgelbes Krystallpulver. Schmp. 138°.

0,0662 g Subst.: 2,04 ccm N (21°, 739 mm). — 0,0170 g Subst.: 0,0074 g Au. — 0,0311 g Subst.: 0,0401 g AgCl.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_6H_7ON.HAuCl_4$ | Ber. N 3,12 | Au 43,91 | Cl 31,58 |
| | Gef. „ 3,47 | „ 43,52 | „ 31,89 |

### 2,6-Di-cyan-pyridin

10 g Dipicolinsäureamid (erhalten durch Umsetzung von Dipicolinsäurechlorid mit konz. Ammoniak) wurden mit der doppelten Menge Phosphorpentoxyd innig vermischt und im Paraffinbade 1 Stunde lang auf 180° erhitzt. Das Nitril wurde sodann im Vakuum übergetrieben und erstarrte in der Vorlage rasch zu einer grobkrystallinen Masse. Ausbeute etwa 2 g. Durch Vakuumsublimation wurden farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 123° erhalten. Löslich in heißem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol, etwas löslich in heißem Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

0,0153 g Subst.: 4,46 ccm N (18°, 732 mm).

$C_7H_5N_3$ Ber. N 32,57 Gef. N 32,64

### 2,6-Di-(amino-methyl)-pyridin

Aus 82 g Kaliumbichromat dargestelltes Chromoacetat, 9 g 2,6-Dicyanpyridin und 55 g Kaliumhydroxyd. Das Dicyan-

pyridin wurde vorerst wegen seiner geringen Wasserlöslichkeit in etwa 150 ccm heißem Alkohol gelöst und diese Lösung unter Rühren in die Chromoacetat-Aufschlemmung einfließen gelassen, wobei sich das Dicyanpyridin fein verteilt wieder ausschied. Zu Ende der Reaktion bildete das Reaktionsgemisch nach dem Verschwinden des Chromoacetats eine nahezu klare blaue Lösung offenbar infolge Bildung eines Chromiammin-Komplexes der entstandenen Base. Das bei früheren Beispielen schon während der Reduktion beobachtete Ausfallen von Chromihydroxyd trat hier erst nach weiterem Zusatz von Ätzkali bei der nachfolgenden Wasserdampfdestillation ein. Die Base erwies sich als sehr wenig flüchtig und war erst nach etwa 20-stündiger Destillation einigermaßen vollständig übergetrieben. Die nach üblicher Aufarbeitung erhaltene rohe Base ließ sich durch Vakuumdestillation in einen zwischen 85—110° (bei 11 mm Hg) siedenden Anteil I und einen zwischen 130–140° siedenden Anteil II (Hauptmenge) zerlegen. Fraktion I blieb flüssig, während Fraktion II nach längerem Stehen tiefschmelzende Krystalle ausschied, jedoch offenbar infolge einer geringen Beimengung der tiefersiedenden Fraktion nicht vollständig erstarrte.

Beide Fraktionen wurden durch Abdampfen mit Salzsäure in die Chlorhydrate übergeführt. Dabei zeigte sich, daß das Chlorhydrat der Fraktion II zwar in Wasser leicht löslich, jedoch durch konz. Salzsäure nahezu vollständig wieder fällbar war, während das Chlorhydrat der tiefer siedenden Fraktion I auch in konz. Salzsäure leicht löslich war. Durch wiederholtes Lösen des Chlorhydrats II in wenig Wasser und Ausfällen mit konz. Salzsäure ließ sich die Substanz leicht rein erhalten und bildete dann ein farbloses, grobes Krystallmehl, das sich ab 230° bräunte und bei 250° verkohlt war. Ausbeute etwa 3,5 g. Zur Analyse wurde die fein zerriebene Substanz im Vakuum über Ätzkali getrocknet nnd gab die für das Trichlorhydrat des 2,6-Di-(amino-methyl)-pyridin geforderten Werte.

0,0181 g Subst.: 2,71 ccm N (24°, 750 mm). — 0,1042 g Subst.: 0,1806 g AgCl.

$C_7H_{11}N_3.3HCl$ Ber. N 17,05 Cl 43,16 Gef. N 16,96 Cl 42,87

Chloroplatinat. Orangerote, rhombische Kryställchen, wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht löslich in heißem Wasser.

0,0306 g Subst.: 2,12 ccm N (20°, 738 mm). — 0,0505 g Subst.: 0,0174 g Pt.

$C_7H_{11}N_3.H_2PtCl_6$ Ber. N 7,68 Pt 35,68 Gef. N 7,84 Pt 34,45

Chloraurat. Glänzende, goldgelbe Schuppen, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. Zersetzt sich nach vorheriger Dunkelfärbung bei 180°. Enthält 1 Mol Krystallwasser.

0,0299 g Subst.: 1,36 ccm N (21°, 741 mm). — 0,0486 g Subst.: 0,0228 g Au. — 0,0486 g Subst. verloren bei 110° 0,0011 g $H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_7H_{11}N_3.2HAuCl_4.H_2O$ | Ber. N 5,03 | Au 47,22 | $H_2O$ 2,16 |
| | Gef. „ 5,14 | „ 46,91 | „ 2,26 |

Dibenzoylderivat. Nach Schotten-Baumann. Aus heißem Alkohol farblose, kurze, derbe Nädelchen vom Schmp. 190°. Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, sehr wenig in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

0,0186 g Subst.: 1,99 ccm N (22°, 751 mm).

$C_{21}H_{19}O_2N_3$ Ber. N 12,17 Gef. N 12,27

Das in konz. Salzsäure leicht lösliche Chlorhydrat I zeigte nach dem Trocknen einen Chlorgehalt, der annähernd auf das Dichlorhydrat des 6-Methyl-2-pyridyl-amino-methans stimmte. Die Bildung der letzteren Substanz ist so zu verstehen, daß die eine der beiden Cyangruppen des 2,6-Dicyanpyridins bis zur Methylgruppe reduziert wurde in Übereinstimmung mit dem Verhalten des 2-Cyanpyridins, das durch einen Überschuß von Chromoacetat in Ammoniak und 2-Picolin aufgespalten wird.

0,0686 g Subst.: 0,1070 g AgCl.

$C_7H_{10}N_2.2HCl$ Ber. Cl 36,36 Gef. Cl 38,58

## 2-Chinolyl-amino-methan

Aus 18 g Kaliumbichromat dargestelltes Chromoacetat, 5 g 2-Cyanchinolin und 12 g Kaliumhydroxyd. Die entstandene Base war mit Wasserdampf sehr schwer flüchtig (Destillationsdauer 15 Stunden). Schwach gelbliches, bei längerem Aufbewahren sich dunkel färbendes Öl vom $Sdp._{10}$ 104°. Ausbeute 2 g.

Dichlorhydrat. Undeutlich krystalline Masse vom Schmp. 205°. Leicht löslich in Wasser und konz. Salzsäure.

0,0772 g Subst.: 0,0970 g AgCl.

$C_{10}H_{10}N_2.2HCl$ Ber. Cl 30,70 Gef. Cl 31,09

Chloroplatinat. Braunrote, matte Nädelchen. Zersetzt sich bei 220—225°. Läßt sich nicht ohne Zersetzung (Abscheidung von Platin) umkrystallisieren.

0,0312 g Subst.: 1,30 ccm N (20°, 736 mm). — 0,0499 g Subst.: 0,0164 g Pt. — 0,1271 g Subst. verloren bei 110° 0,0097 g $H_2O$.

$C_{10}H_{10}N_2.H_2PtCl_6.3H_2O$ Ber. N 4,50 Pt 31,38 $H_2O$ 8,68
Gef. „ 4,71 „ 32,87 „ 7,63

## 2,3,5,6-Tetrachlor-4-cyanpyridin

Erhalten durch trockene Destillation von Tetrachlorisonicotinsäureamid[1]) mit der gleichen Gewichtsmenge Phosphorpentoxyd im Vakuum in nahezu quantitativer Ausbeute. Durch Vakuumsublimation gereinigt bildete die Substanz farblose, stark glänzende Krystalle vom Schmp. 138°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, heißem Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol und heißem Wasser, nahezu unlöslich in kaltem Wasser.

0,0320 g Subst.: 3,33 ccm N (20°, 736 mm). — 0,1429 g Subst.: 0,3400 g AgCl.

$C_6N_2Cl_4$ Ber. N 11,58 Cl 58,64 Gef. N 11,75 Cl 58,86

## 2,3,5,6-Tetrachlor-4-pyridyl-amino-methan

Aus 7 g Tetrachlor-4-cyanpyridin mit der berechneten Menge Chromoacetat in alkoholischer Suspension und 30 g Kaliumhydroxyd. Die Base wurde als Chlorhydrat isoliert und durch Lösen in Wasser und Wiederausfällen mit konz. Salzsäure gereinigt.

Chlorhydrat. Farbloses Krystallmehl, das sich bei raschem Erhitzen bei 265° nach vorheriger Dunkelfärbung zersetzt. Enthält über Ätzkali im Vakuum getrocknet 1 Mol Chlorwasserstoff gebunden.

0,1011 g Subst.: 0,0517 g AgCl.

$C_6H_4N_2Cl_4.HCl$ Ber. Chlorhydrat-Cl 12,56 Gef. Chlorhydrat-Cl 12,65

Durch Zusatz von Sodalösung zur wäßrigen Lösung des Chlorhydrats wird die in Wasser wenig lösliche freie Base

[1]) W. J. Sell u. F. W. Dootson, Journ. chem. Soc. London 71, 1068 (1897).

ausgefällt, die nach der Sublimation im Vakuum bei 62–63° schmolz. Die Ausbeute war gering. Voraussichtlich dürfte in diesem Falle das von J. B. Wibaut und J. Overhoff[1]) bei der Hydrierung des 2,6-Dichlor-4-cyan-pyridins angewandte Verfahren besser zum Ziele führen.

0,0145 g Subst.: 1,54 ccm N (23°, 746 mm).

$C_6H_4N_2Cl_4$ Ber. N 11,39 Gef. N 12,06

### 2,4,6-Trichlor-benzyl-amin

Aus 70 g Kaliumbichromat dargestelltes Chromoacetat 20 g 2,4,6-Trichlor-benzonitril und 50 g Kaliumhydroxyd. Zur Erhöhung der Löslichkeit des Nitrils wurde dem Reaktionsgemisch Alkohol zugesetzt. Das entstandene Trichlorbenzylamin ging bei der nachfolgenden Wasserdampfdestillation ölig über und erstarrte bald krystallin. Zwecks Reinigung wurde das Amin in sein Chlorhydrat übergeführt, das aus heißem Wasser umkrystallisiert farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 247° bildete. Ausbeute 8 g. Zur Isolierung der freien Base wurde das Chlorhydrat mit Lauge zerlegt und die ölig ausgeschiedene, später erstarrende Substanz durch Vakuumsublimation gereinigt. Sie bildete dann farblose, derbe Krystallspieße vom Schmp. 62°. Leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform, Alkohol, wenig löslich in heißem, nahezu unlöslich in kaltem Wasser.

0,0478 g Subst.: 2,84 ccm N (27°, 740 mm). — 0,1002 g Subst.: 0,1998 g AgCl.

$C_7H_6NCl_3$ Ber. N 6,66 Cl 50,55 Gef. N 6,58 Cl 49,33

### 3-Pyridyl-dimethyl-carbinol

(Mit Wilhelm Langer)

Erhalten aus Nicotinsäuremethylester und Jodmethyl nach Grignard in Anlehnung an die Vorschrift von W. Sobecky[2]) zur Darstellung der analogen $\alpha$-Verbindung. $Sdp._{11}$ 130°. Schmp. 53°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Wasser. Ausbeute etwa 70% d. Th.

Benzoylderivat. Über das Chlorhydrat aus dem Alkin und Benzoylchlorid in Benzol. Aus Methylalkohol farblose Kryställchen

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-bas **52**, 55 (1933).

[2]) Ber. **41**, 4103 (1908).

vom Schmp. 53°. Zeigt ebenso wie das leicht hydrolysierende Chlorhydrat keinerlei anästhesierende Eigenschaften. Löslich in Alkohol, Äther, etwas löslich in heißem Wasser.

0,0405 g Subst.: 2,06 ccm N (21°, 742 mm).

$C_{15}H_{15}O_2N$ Ber. N 5,81 Gef. N 5,76

p-Nitrobenzoylderivat. Aus heißem Alkohol schwach gelbliche Nädelchen vom Schmp. 157°.

0,0419 g Subst.: 3,68 ccm N (22°, 745 mm).

$C_{15}H_{14}O_4N_2$ Ber. N 9,79 Gef. N 9,95

p-Aminobenzoylderivat. Aus Vorigem durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Alkohol. Aus verdünntem Methylalkohol farblose Blättchen vom Schmp. 130°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und heißem Wasser. Wirkt nicht anästhesierend.

0,0209 g Subst.: 2,02 ccm N (22°, 743 mm).

$C_{15}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 10,94 Gef. N 10,93

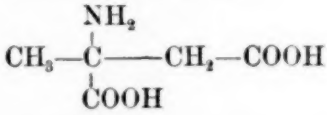
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

# Beitrag zur Darstellung und Aktivierung der Homoasparaginsäure

Von **Paul Pfeiffer** und **Ernst Heinrich**

(Eingegangen am 4. Juli 1936)

Die inaktive Homoasparaginsäure



ist schon mehrfach dargestellt worden, zuerst von Körner und Menozzi[1]) durch Erhitzen der Diäthylester der Citracon-, Mesacon- und Itaconsäure mit alkoholischem Ammoniak und Verseifen der Reaktionsprodukte mit Baryt[2]), dann von Piutti[3]) durch Erhitzen von Citraconsäureanhydrid mit alkoholischem Ammoniak und Verseifen des entstandenen Monamids mit Salzsäure. Ein weiteres Verfahren zur Gewinnung der Homoasparaginsäure, vor allem seines Diäthylesters, rührt von Zelinsky, Annenkow und Kulikow[4]) her. Sie ließen auf Acetessigester in wäßrig-alkoholischer Lösung Chlorammonium und Cyankalium einwirken, verseiften das Reaktionsprodukt mit Salzsäure und veresterten mit Alkohol. Neuerdings haben dann W. Cocker und A. Lapworth[5]) gezeigt, daß man die inaktive Homoasparaginsäure durch Hydrolyse des aus $\beta$-Amino-

[1]) R. A. L. [5] **2**, II, 369; Ber. **27**, Ref. 121 (1894).

[2]) K. Stobius u. E. Philippi [Monatsh. Chem. **45**, 457 (1924)] haben dieses Verfahren dahin abgeändert, daß sie auf Citraconsäureester flüssiges Ammoniak einwirken ließen.

[3]) Gazz. chim. ital. **28**, II, 148; Ber. **31**, 2039 (1898).

[4]) Ж **43**, 1099 (1911); Ztschr. physiol. Chem. **73**, 467.

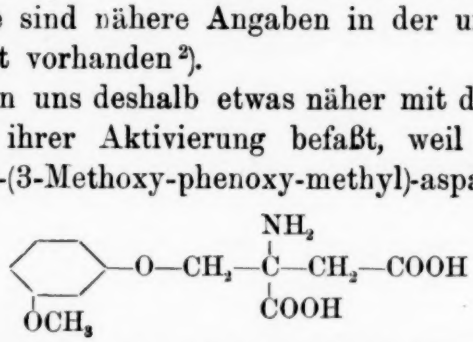
[5]) Journ. chem. Soc., London **1931**, 1391.

crotonsäureester und Blausäure entstandenen Nitrils erhalten kann.

Die inaktive Homoasparaginsäure bildet ein Monohydrat, welches nach Piutti bei 232—234°, nach Cocker und Lapworth bei 229—230° und nach Stobius und Philippi bei 232° u. Zers. schmilzt[1]).

Wie Körner und Menozzi mitteilen, ist die synthetische, aus Wasser umkrystallisierte Homoasparaginsäure ein Gemisch gleicher Teile der d- und l-Form, die mechanisch durch Auslese voneinander getrennt werden können. Über die Größe der Drehungswerte sind nähere Angaben in der uns zugänglichen Literatur nicht vorhanden[2]).

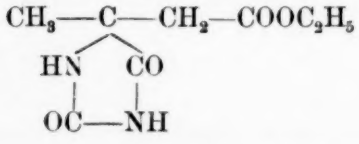
Wir haben uns deshalb etwas näher mit der Homoasparaginsäure und ihrer Aktivierung befaßt, weil sie die Grundsubstanz der $\alpha$-(3-Methoxy-phenoxy-methyl)-asparaginsäure



ist, einer Säure, die ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Synthese der Brasilsäure ist und von uns aktiviert werden mußte[3]). Um nun bei den Aktivierungsversuchen mit Material zu sparen, lag es nahe, zunächst einmal die viel leichter zugängliche Homoasparaginsäure näher zu untersuchen.

Im folgenden wird zunächst ein neues Verfahren zur Darstellung der Homoasparaginsäure beschrieben, welches auf den Arbeiten von Bucherer fußt. Dann folgen nähere Angaben über einige Derivate der Säure und vor allem über ihre Aktivierung.

Wir gingen vom Acetessigester aus und führten diesen durch Erhitzen mit Ammoncarbonat und Cyankalium in 50%igem wäßrigem Alkohol unter $CO_2$-Druck in das Hydantoin:



[1]) Körner u. Menozzi geben als Schmelzpunkt der wasserfreien Verbindung 166,5—167° an.

[2]) Weder im Ber.-Ref. noch im Beilstein sind Drehwerte angegeben.

[3]) Die Aktivierung ist inzwischen durchgeführt.

über, welches aus Wasser in farblosen, derben Nadeln vom Schmp. 138° krystallisiert[1]). Das Amid der Reihe — farblose, große Rhomboeder — schmilzt unter Zersetzung bei 252°, das Hydrazid — farblose, derbe Prismen — bei 104—105°. Durch längeres Kochen des Hydantoins mit Alkali bildet sich unter Ringsprengung die Homoasparaginsäure, die sich leicht aus verdünntem Aceton umkrystallisieren läßt. Sie krystallisiert in farblosen, prismatischen Nadeln vom Schmp. 233° und wurde durch ihr Hydrochlorid, außerdem auch durch ihr Calcium-, Barium-, Blei- und Kupfersalz[2]) näher charakterisiert. Die ersteren drei Salze entsprechen der Formel I, während das blaue, innerkomplexe Kupfersalz nach der Formel II zu-

I $(C_5H_8O_4N)_2Me, nH_2O$ II $C_5H_7O_4NCu, 3H_2O$

sammengesetzt ist. Die Homoasparaginsäure ließ sich ferner glatt in ihr Diamid (Schmp. 173°) und ihr Acetylderivat (Schmelzpunkt 156—157°) verwandeln.

Die Aktivierung der Homoasparaginsäure führten wir über das Mono-Strychninsalz durch. Das aus einer heißen, wäßrigen Lösung der monomolekularen Mengen von Homoasparaginsäure und Strychnin auskrystallisierte Strychninsalz ist fast reines Salz der rechtsdrehenden Säure und entspricht der Formel:

$$C_5H_9O_4N,\ C_{11}H_{22}O_2N_2,\ 2H_2O;$$

es schmilzt bei 240° u. Zers. Die aus diesem Salz isolierte freie Säure zeigt eine spezifische Drehung $[\alpha]_D^{21°} = +3{,}50°$. Das leichter lösliche Strychninsalz der l-Homoasparaginsäure gibt beim Aufarbeiten eine aktive Säure von der Drehung: $[\alpha]_D^{22°} = -3{,}56°$. Die Säuren sind also weitgehend optisch rein.

## Versuchsteil

### 1. 5-Methyl-hydantoin-5-essigsäureäthylester

Man gibt in einem Autoklaven zu einer Lösung von 13 g Acetessigester in 60 ccm 50%igem Alkohol 20 g Ammoncarbonat und 12 g Cyankalium, drückt 20 Atm. Kohlendioxyd auf und erhitzt 5 Stunden auf 70—80°. Nach dem Erkalten

[1]) Vgl. auch Hans Th. Bucherer u. Viktor A. Lieb, dies. Journ. **141**, 5 (1934).

[2]) Vgl. hierzu auch Piutti, a. a. O.

säuert man mit konz. Salzsäure an und läßt 12 Stunden im Eisschrank stehen. Das auskrystallisierte Hydantoin wird abgesaugt und aus Wasser oder Aceton umkrystallisiert. Derbe, prismatische Nadeln vom Schmp. 138°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und verdünnten Alkalien, schwerer löslich in Wasser Aceton und Chloroform, unlöslich in verdünnten Säuren.

3,924 mg Subst.: 6,940 mg $CO_2$, 2,120 mg $H_2O$. — 7,504 mg Subst.: 0,900 ccm N (20°, 759 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_8H_{12}O_4N_2$ | Ber. | C 48,00 | H 6,00 | N 14,00 |
| | Gef. | „ 48,23 | „ 6,05 | „ 13,96 |

Amid der Reihe. Man erhitzt eine Lösung des „Hydantoins" in 5 ccm konz. wäßrigem Ammoniak 1 Stunde lang im Bombenrohr auf 100°; beim Verdunsten an freier Luft krystallisiert langsam das Amid aus, welches aus wenig Wasser umkrystallisiert wird. Große, farblose Rhomboeder, die bei 252° u. Zers. schmelzen.

3,995 mg Subst.: 0,844 ccm N (21°, 763 mm).

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_6H_9O_3N_3$ | Ber. | N 24,56 | Gef. N 24,63 |

Hydrazid der Reihe. Man erwärmt eine Lösung von 0,33 g Hydrazinhydrat in 1 ccm Wasser 1 Stunde lang mit 0,5 g „Hydantoin" im Bombenrohr auf 100° und läßt langsam an der Luft verdunsten. Aus Alkohol umkrystallisiert: Farblose, derbe Prismen vom Schmp. 104—105°.

4,006 mg Subst.: 10,413 ccm N (20°, 758 mm).

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_6H_{10}O_3N_4$ | Ber. | N 30,11 | Gef. N 30,20 |

## 2. Inaktive Homoasparaginsäure

Man erhitzt eine Lösung von 5 g Methyl-hydantoin-essigsäureäthylester in 75 ccm 40%iger Kalilauge 48 Stunden lang zum Sieden, säuert die alkalische Lösung mit konz. Salzsäure an und dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Der Rückstand wird pulverisiert, gut getrocknet und im Soxhlet erschöpfend mit absolutem Alkohol ausgezogen. Die aus der alkoholischen Lösung abgeschiedene Homoasparaginsäure (sie ist in Alkohol schwer löslich) wird abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Farblose, prismatische Nadeln, die bei 233° u. Zers. schmelzen.

2,014 mg Subst. (getr. bei 100°): 0,167 ccm N (24°, 764 mm).

$C_5H_9O_4N$ Ber. N 9,52 Gef. N 9,58

Wird eine Lösung von 1,5 g Homoasparaginsäure in 20 ccm 2 n-HCl unter Eiskühlung mit einer konz. wäßrigen Lösung von 0,8 g Natriumnitrit versetzt, das Reaktionsgemisch über Nacht stehen gelassen und dann ausgeäthert, so hinterbleibt beim Verdunsten des über Natriumsulfat getrockneten Äthers die Citramalsäure $HOOC-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}-COOH$ als sirupöse Flüssigkeit, die bald erstarrt. Aus Essigester umkrystallisiert: Farblose Krystalle vom Schmp. 119°; Ausbeute 0,3 g.

Salzsaures Salz. Man leitet in die konz. wäßrige Lösung der Aminosäure bis zur Sättigung Chlorwasserstoff ein. Das salzsaure Salz scheidet sich dann in farblosen, kubischen Krystallen aus. Waschen mit wenig Wasser. Das lufttrockene Salz schmilzt von 212° ab u. Zers. Zur Analyse Trocknen bei 100° i. V.

0,1339 g Subst.: 0,1042 g AgCl.

$C_5H_9O_4N$, HCl Ber. Cl 19,13 Gef. Cl 19,25

Calciumsalz. Man versetzt eine Lösung von 0,3 g Aminosäure in wenig Wasser mit 0,3 g Calciumcarbonat, filtriert nach dem Aufhören der $CO_2$-Entwicklung vom Rückstand ab und versetzt das Filtrat mit Alkohol. Farblose, sternförmig gruppierte Nadeln.

Hydrat. 0,0765 g Subst. verloren bei 100° i. V. 0,0106 g $H_2O$.

$(C_5H_8O_4N)_2Ca$, $3H_2O$ Ber. $H_2O$ 14,00 Gef. $H_2O$ 13,93

Wasserfreies Salz. 0,0675 g Subst.: 0,0279 g $CaSO_4$. — 3,472 mg Subst.: 0,256 ccm N (24°, 762 mm).

$(C_5H_8O_4N)_2Ca$ Ber. Ca 12,05 N 8,43 Gef. Ca 12,17 N 8,50

Bariumsalz. Die Darstellung entspricht der des Calciumsalzes der Reihe. Feine, farblose Nadeln.

Hydrat. 0,1036 g Subst. verloren bei 100° i. V. 0,0149 g $H_2O$.

$(C_5H_8O_4N)_2Ba$ $4H_2O$ Ber. $H_2O$ 14,37 Gef. $H_2O$ 14,38

Wasserfreies Salz. 0,1131 g Subst.: 0,0617 g $BaSO_4$. — 3,254 mg Subst.: 0,188 ccm N (24°, 762 mm).

$(C_5H_8O_4N)_2Ba$ Ber. Ba 31,93 N 6,53 Gef. Ba 32,10 N 6,66

Bleisalz. Darstellung aus der Aminosäure mit Bleiacetat. Feine, farblose, verfilzte Nadeln.

Hydrat. 0,2064 g Subst. verloren bei 100° i. V. 0,0141 g $H_2O$.

$(C_5H_8O_4N)_3Pb$, 2 $H_2O$ Ber. $H_2O$ 6,73 Gef. $H_2O$ 6,83

Wasserfreies Salz. 0,1767 g Subst.: 0,1075 g $PbSO_4$. — 4,378 mg Subst.: 0,215 ccm N (23°, 764 mm).

$(C_5H_8O_4N)_2Pb$ Ber. Pb 41,48 N 5,61 Gef. Pb 41,57 N 5,69

Kupfersalz. Man erhitzt eine konz. wäßrige Lösung von 0,2 g Aminosäure solange mit 0,21 g Kupferacetat zum Sieden, bis sich reichlich blaue Krystalle abzuscheiden beginnen. Nach einigem Stehen filtriert man das Salz ab und wäscht es mit Wasser. Schöne, himmelblaue Krystalle, die bei 100° i. V. wasserfrei werden und dabei eine dunkler blaue Farbe annehmen.

Hydrat. 0,1720 g Subst. verloren bei 100° i. V. 0,0353 g $H_2O$.

$C_5H_7O_4NCu$, 3 $H_2O$[1]) Ber. $H_2O$ 20,53 Gef. $H_2O$ 20,52

Wasserfreies Salz. 0,1236 g Subst.: 0,0476 g CuO.

$C_5H_7O_4NCu$ Ber. Cu 30,62 Gef. Cu 30,77

### 3. Diamid der inaktiven Homoasparaginsäure

Man leitet in der Siedehitze 4 Stunden lang Chlorwasserstoff in eine Lösung von 5 g Homoasparaginsäure in 100 ccm Methylalkohol ein. Dann verdünnt man die methylalkoholische Lösung mit Wasser, gibt bis zur schwach alkalischen Reaktion Natriumcarbonat hinzu und äthert aus. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein farbloses Öl, in welchem der rohe Dimethylester der Aminosäure vorliegt (ber. N 8,00, gef. N 8,14); er wird ohne weitere Reinigung in das Diamid übergeführt. Man löst 0,3 g des rohen Esters in 3 ccm alkoholischem Ammoniak und läßt die Lösung 24 Stunden lang in verschlossenem Gefäß bei Zimmertemperatur stehen. Dann läßt man die Lösung langsam verdunsten. Es hinterbleibt eine ölige Flüssigkeit, die nach einigen Tagen z. T. krystallinisch erstarrt. Man verreibt das erstarrte Produkt mit einigen Tropfen Alkohol, preßt auf

[1]) Nach Piutti, (a. a. O.) besitzt das Salz 4 $H_2O$.

Ton ab und krystallisiert den Rückstand aus Alkohol + Ligroin um. Derbe, farblose Nadeln vom Schmp. 173°.

2,143 mg Subst.: 0,529 ccm N (21°, 759 mm).

$C_5H_{11}O_2N_3$ Ber. N 28,97 Gef. N 28,62

### 4. Inaktive Acetylhomoasparaginsäure

Man gibt zu 0,3 g Homoasparaginsäure 30 ccm Acetylchlorid und erhitzt bis zum Aufhören der lebhaften HCl-Entwicklung zum Sieden. Dann dampft man im Vakuum bei Wasserbadtemperatur bis zur Trockne ein und krystallisiert den Rückstand aus Alkohol um. Kugelig vereinigte Nadeln, die zur Analyse mehrfach aus Aceton unter Zusatz von etwas Ligroin umkrystallisiert werden. Schmp. 156—157°.

3,878 mg Subst.: 0,250 ccm N (23°, 763 mm).

$C_7H_{11}O_5N$ Ber. N 7,41 Gef. N 7,46

### 5. Aktivierung der Homoasparaginsäure

Man löst 3 g Homoasparaginsäure und 6,7 g Strychnin in der Siedehitze in 70 ccm Wasser. Beim Erkalten krystallisiert das Monostrychninsalz der rechtsdrehenden Säure in Form langer, seidiger Nadeln aus. (Ausbeute 5 g). Zur Analyse krystallisiert man mehrfach aus Wasser um. Der Schmelzpunkt ist unscharf. Von 210° ab verfärbt sich die Substanz, bei etwa 302° tritt weitgehende Zersetzung ein.

Hydrat. 3,612 mg Subst. verloren beim Erhitzen 0,246 g $H_2O$.

$C_5H_9O_4N$, $C_{21}H_{22}O_2N_2$, $2H_2O$ Ber. $H_2O$ 6,96 Gef. $H_2O$ 6,81

Wasserfreies Salz. 3,361 mg Subst.: 8,007 mg $CO_2$, 2,010 mg $H_2O$. — 2,236 mg Subst: 0,172 ccm N (22°, 758 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_5H_9O_4N$, $C_{21}H_{22}O_2N_2$ | Ber. | C 64,86 | H 6,44 | N 8,73 |
| | Gef. | „ 64,97 | „ 6,69 | „ 8,88 |

Das Strychninsalz zeigt die Drehung: $[\alpha]_D^{24^0} = -28{,}67^0$. Man löst es in 250 ccm Wasser, kühlt mit Eis ab und gibt 37 ccm n-NaOH hinzu. Dann filtriert man nach einigem Stehen das ausgeschiedene Strychnin ab, neutralisiert das alkalische Filtrat mit 97 ccm n-HCl, dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein und extrahiert den Rückstand im Soxhlet erschöpfend mit 200 ccm absolutem Alkohol. Beim Einengen der alkoholischen

Lösung scheidet sich die rechtsdrehende Homoasparaginsäure krystallinisch aus. Sie bildet, mehrfach aus verdünntem Aceton umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 240°.

3,452 mg Subst. (getr. bei 100°): 0,289 ccm N (23°, 763 mm).

$C_5H_9O_4N$ Ber. N 9,52 Gef. N 9,69

193,7 mg getr. Subst., gelöst in 1 ccm Wasser, zeigten im 1 dcm-Rohr bei 23° im Na-Licht eine Drehung von + 0,67°; $[\alpha]_D^{23°} = + 3{,}46°$.

337,6 mg getr. Subst., gelöst in 10 ccm Wasser, zeigten im 1 dcm-Rohr bei 20° im Na-Licht eine Drehung von + 0,12°; $[\alpha]_D^{20°} = + 3{,}55°$.

Das Filtrat des Strychninsalzes der linksdrehenden Aminosäure gibt bei entsprechender Aufarbeitung die linksdrehende Säure (farblose Nadeln).

4,327 mg Subst. (getr. bei 100°): 0,362 ccm N (24°, 756 mm).

$C_5H_9O_4N$ Ber. N 9,52 Gef. N 9,57

158,4 mg getr. Subst., gelöst in 1 ccm Wasser, zeigten im 1 dcm-Rohr bei 24° im Na-Licht eine Drehung von − 0,58°; $[\alpha]_D^{24°} = - 3{,}66°$.

431,8 mg getr. Subst., gelöst in 10 ccm Wasser, zeigten im 1 dcm-Rohr bei 20° im Na-Licht eine Drehung von − 0,15°; $[\alpha]_D^{20°} = - 3{,}47°$.

Die fast gleich großen absoluten Werte der Drehungen der d- und l-Form der Homoasparaginsäure zeigen, daß sie weitgehend optisch rein sind.

Verantwortlich: für die Redaktion: Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18B, Tel. 70861. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — I. v. W. g.
Zur Zeit gilt Preisliste 4. — Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany